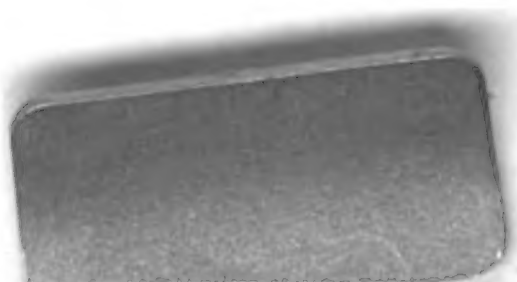




Chem. 210<sup>h</sup>

Liebig





Chem. 2104-8

<36622191030017

S

<36622191030017

Bayer. Staatsbibliothek

**HANDWÖRTERBUCH**  
**DER**  
**REINEN UND ANGEWANDTEN**  
**CHEMIE.**

---

---

**Holzschnitte**  
aus dem xylographischen Atelier  
von Friedrich Vieweg und Sohn  
in Braunschweig.

---

**Papier**  
aus der mechanischen Papier-Fabrik  
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen  
bei Braunschweig.

---

# HANDWÖRTERBUCH

DER

## REINEN UND ANGEWANDTEN

# CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,  
Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Bearbeitet in Verbindung

**m i t m e h r e n G e l e h r t e n**

und redigirt von

Dr. H. v. Fehling und Dr. H. Kolbe,  
Professoren der Chemie in Stuttgart und Marburg.

**A c h t e r B a n d.**

---

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

---

Braunschweig,  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.  
1 8 6 1.

58-21

---

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer, französischer und anderen  
modernen Sprachen wird vorbehalten.

---

BIBLIOTHECA  
REGIA  
MONACENSIS.

Bayerische  
Staatsbibliothek  
München

## S.

**Soda, Soude.** Unter diesem Namen begreift man verschiedene unreine Salzgemenge, welche wesentlich aus kohlensaurem Natron bestehen. Es sind diese sehr verschiedenen Ursprungs, und je nach der Art ihres Vorkommens, ihrer Gewinnung oder künstlicheren Darstellung unterscheidet man natürliche und künstliche Soda.

**Natürliche Soda.** Den ersteren Namen verdienen hauptsächlich die an kohlensaurem Natron reichen Auswitterungen einzelner Landstriche, und die Salzmassen, welche durch Verdunsten des Wassers der sogenannten Natronseen gewonnen werden, so wie die beim Verbrennen von Strandpflanzen bleibende Asche.

In Europa ist vorzugsweise Ungarn durch Vorkommen von natürlicher Soda ausgezeichnet, namentlich Klein-Kumanien, die Umgegend von Szegedin, woselbst mehrere Fabriken mit Ausbeutung dieser Soda beschäftigt sind. Ferner im Bicharer-Comitat, bei Mariatheresiopol, dann das ganze Steppengebiet zwischen der Theiss und der Donau, ja selbst noch jenseits der Donau bei Stuhlweissenburg am Neusiedler-See, so wie an der Theiss aufwärts bis über Debreczin ist alles Flachland mehr oder weniger mit Soda durchtränkt. In der Debrecziner Heide finden sich mehrere kleine flache Seen, die an den Ufern während des Sommers zum Theil eintrocknen. An diesen Stellen ist dann die schwarze schlammige Erde mit Soda gechwängert, so dass sie bei trockenem Wetter fortwährend auf der Oberfläche auswittert und alle 3 bis 6 Tage durch Abkratzen und Zusammenkehren in grosser Menge gesammelt werden kann. Diese natronhaltige Erde führt in Ungarn den Namen Szek, aus der durch ein sehr einfaches Auslaugen, Eindampfen, Calciniren und Schmelzen, wodurch die von organischen Beimengungen herrührende braune Farbe verschwindet, das Szekso, eine sehr geschätzte Soda, bereitet wird. Nach Wackenroder<sup>1)</sup> sollen in jener Gegend jährlich 8000 bis 9000 Centner dieser Soda fabricirt werden, und fast vollständig zu der bekannten Debrecziner Seife Verwendung finden, während die ganze Ausbeutung von natürlicher Soda sich in Ungarn etwa auf nur 15000 Centner belaufen dürfte<sup>2)</sup>. Nach Volland hat die Debrecziner Soda eine bläuliche Farbe, ist steinhart, zeigt auf dem Bruch krystallinisches Gefüge, dagegen auf der Oberfläche eine verwitterte Rinde und besteht in 100 Thln. aus:

Kohlensaurem Natron . . . . .	89,8
Kochsalz . . . . .	4,3
Schwefelsaurem Natron . . . . .	1,6
Phosphorsaurem Natron . . . . .	1,5
Kieselsaurem Natron . . . . .	1,6
Kohlensaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk	} . . 1,0
Eisenoxyd, Kieselerde und schwefelsaurem Kali)	

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. Bd. XXXV, S. 271. — <sup>2)</sup> Payen's Gewerbs-Chem. v. Fehling.

Ein reicheres Vorkommen von kohlensaurem Natron bietet die Araxes-Ebene in ihren zahlreichen Seen, Sümpfen und Lachen, deren Wasser theils so concentrirt ist, dass während der trockenen Jahreszeit es sich mit einer förmlichen Salzkruste bedeckt, die dann von Zeit zu Zeit niederfällt und den Boden allmählig mit einer dicken festen Salzmasse überzieht. Abich hat das Wasser mehrerer dieser Seen und Lachen analysirt. Durch Verdampfung erhielt er aus dem Wasser eines grösseren klaren Sees 6,66 Proc. Salzlückstand, aus dem röthlichen Wasser eines andern Sees 30,6 Proc. und aus dem einer Salzlake sogar 34,7 Proc. Die auf dem Boden dieser zwei Seen abgelagerten Salzkrusten fand er in 100 Thln. zusammengesetzt aus:

	weisser See	rother See
Kohlensaurem Natron . . . . .	22,9	18,4
Schwefelsaurem Natron . . . . .	16,0	77,4
Chlornatrium . . . . .	51,5	1,9
Wasser . . . . .	9,9	1,2

während der durch Abdampfen erhaltene Salzlückstand dieser Seen und der Lake bestand aus:

	weisser See	rother See	Salzlake
Kohlensaurem Natron . . . . .	14,7	12,1	68,9
Schwefelsaurem Natron . . . . .	10,4	19,2	15,5
Chlornatrium . . . . .	74,6	69,7	15,5

Das kohlensaure Natron kommt also hier mit einer dasselbe zuweilen überwiegenden Menge Glaubersalz vor, womit es sogar nach dem Mangel an Krystallisationswasser zu schliessen zu einem dem Thénardit ähnlichen Doppelsalz vereinigt zu sein scheint.

In Aegypten finden sich in der Wüste von Theiat, in einer Ausbreitung von ungefähr 2 deutschen Meilen Länge und  $\frac{1}{8}$  Meile Breite, ebenfalls neun solcher Natronseen, und bei Fezzan kommt eine derartige natürliche Soda in halb Zoll dicken Lagen vor, welche in grosser Menge dortselbst gewonnen wird, den Namen Trona führt und früher der Gegenstand eines regen Handels war. Ein ähnliches Lager wie überhaupt ähnliches Vorkommen hat noch Südamerika, namentlich in der Nähe von Mexico, wo diese Salzmasse Urao heisst. Laugier und Klaproth haben die Trona von Aegypten und Fezzan, Boussingault den Urao untersucht:

	Trona		Urao
	von Aegypten	von Fezzan	von Mexico
Natron . . . . .	22,44	32,6	39,00
Kohlensäure . . . . .			41,22
Schwefelsaures Natron . . . . .	18,35	20,8	—
Chlornatrium . . . . .	38,64	15,0	—
Wasser . . . . .	14,00	31,6	18,80
Unlösliche Stoffe. . . . .	6,00	—	0,98

Später hat Pfeiffer<sup>1)</sup> eine lufttrockene natürliche ostindische Soda näher analysirt und Th. Remy eine echte ägyptische Trona von hellgrauem, oberflächlich verwittertem innen krystallinischem Ansehen.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 219; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 397.



Pfeiffer		Remy	
Natron . . . . .	22,59	Chlornatrium . . . . .	8,16
Kali . . . . .	2,65	Schwefelsaures Natron . . . . .	2,15
Kalk . . . . .	0,16	Kieselsaures Natron . . . . .	0,29
Magnesia . . . . .	0,30	Zweifach-kohlens. Kalk . . . . .	0,20
Kohlensäure . . . . .	16,00	Anderth.-kohlens. Natron . . . . .	47,29
Schwefelsäure . . . . .	4,01	Einfach-kohlens. Natron . . . . .	18,43
Chlor . . . . .	0,79	Zweif.-kohlens. Magnesia	} Spur
Thonerde . . . . .	0,26	Bromsaures Natron	
Eisenoxyd . . . . .	1,08	Organische Substanz	
Kieselsäure und Sand . . . . .	34,65	Wasser . . . . .	19,67
Wasser . . . . .	17,59	In Wasser Unlösliches . . . . .	4,11

In kleineren Mengen als bei den genannten Vorkommen hat man häufig das Auftreten und die Bildung von anderthalb-kohlensaurem Natron Gelegenheit zu beobachten; so enthalten, wie Kuhlmann gefunden hat, die meisten Ausblühungen der Mauern bei entstehenden Salpeterfrass neben anderen Salzen kohlensaures Natron. Ebenso enthalten viele Mineralwasser kohlensaures Natron, wie z. B. das Karlsbader Wasser, die verschiedenen alkalischen Sauerlinge. Besonders interessant für diese Bildungen ist noch die Wahrnehmung von W. Kayser<sup>1)</sup>, welcher eine feste Salzkruste, die durch Verwitterung eines Gangthonschiefers der Bleiglanzgrube Neue Margarethe bei Clausthal entstanden war, aus wasserfreiem kohlensauren Natron mit nur Spuren anderer Bestandtheile zusammengesetzt gefunden hat.

Ungeachtet dieser vielen Beobachtungen und des massenhaften Auftretens des kohlensauren Natrons in der Natur befindet man sich über den eigentlichen Bildungsprocess dieses Salzes doch noch sehr im Unklaren. Da kohlensaures Natron noch nie als Bestandtheil von Gebirgsarten gefunden ist, und in jenen Gegenden, wo es in Masse auftritt und vom Wasser ausgelaugt und gesammelt wird, das Natron sonst nur als schwefelsaures Salz und als Chlormetall vorkommt, so muss es erst durch eine allmälige Umsetzung dieser Salze entstehen. Gestützt auf die von Berzelius mitgetheilte Beobachtung, dass aus einem feuchten Gemenge von Kalkhydrat und Kochsalz allmähig kohlensaures Natron ausblüht, hat man angenommen, dass auch in der Natur durch einen ähnlichen Vorgang diese Umsetzung statthabe. Hierzu ist jedoch zu bemerken, dass Aetzkalk nicht in der Natur vorkommt und kohlensaurem Kalk wohl schwerlich diese Eigenschaft zustehen dürfte, indem ja sonst der grösste Theil des Kochsalzgehaltes, welcher einen nie fehlenden Bestandtheil aller sedimentären Gebirgsmassen ausmacht, neben dem ebenfalls nur selten fehlenden Kalkgehalt des geschichteten Gebirges sich gar nicht erhalten könnte und schon längst vollständig in kohlensaures Natron umgewandelt sein müsste. Aus gleichem Grunde müsste man auch überall da, wo Steinsalz im Kalkgebirge vorkommt oder Salzquellen Kalkschichten durchdringen, was ja so häufig der Fall ist, stets kohlensaures Natron vorfinden, was selbst bei Abwesenheit von Gyps oder anderen schwefelsauren Salzen fast nie beobachtet wird. Vielleicht dürfte bei dieser Umsetzung die nie fehlende Kieselsäure eine vermittelnde Rolle spielen, indem, wie bekannt, das Kochsalz durch saure Silicate unter Bildung von kieselsaurem Natron

<sup>1)</sup> Jahrb. f. Miner. 1850, S. 682.



theilweise zerlegt wird, welches dann an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure und Ausscheidung von Kieselsäure leicht in kohlensaures Natron übergehen kann.

Eine ihrer Abstammung nach von der eben beschriebenen ganz verschiedene Soda, die jedoch ebenfalls den Namen natürliche Soda führt, gewinnt man durch Verbrennen mehrerer Strand- und Seepflanzen. Während die eigentlichen Binnenlandpflanzen in ihrer Ausbildung eine bestimmte Menge Kali assimiliren, welches sich in der Asche dieser Pflanzen vorzugsweise als kohlensaures Kali wiederfindet, nehmen die Strand- und Seepflanzen aus dem mit Kochsalz durchtränkten Boden vorzugsweise Natronsalz auf, welches sich hauptsächlich als pflanzen-saures Alkali in dem Saft der Pflanze oder vorherrschend in einzelnen Drüsen oder Zellengängen wie beim *Mesembrianthemum crystallinum* wieder findet. Durch das Einäschern solcher Pflanzen werden die organischen Säuren zerstört und es bleibt das Natron als kohlensaures Natron zurück. Die vorzüglichsten dieser Strandpflanzen sind verschiedene Species von *Salsola*, *Salicornia*, *Chenopodium*, *Atriplex*, *Statice*, von den Seepflanzen namentlich die Fucus- oder Seetangarten, besonders *Reaumuria*, *Nitraria*, *Tetragonia* und *Mesembrianthemum*.

Behufs der Gewinnung der Soda aus diesen Pflanzen werden die Strandpflanzen zum Theil besonders zu dem Zweck angebaut, im kräftigsten Wachsthum noch vor der vollständigen Entwicklung geschnitten; der Seetang wird an den Küsten, an die er zur Fluthzeit vorzugsweise in grosser Menge gespült wird, gesammelt und beide an der Sonne getrocknet und hierauf in runden Gruben von 1 bis 1½ Meter Durchmesser und 1 Meter Tiefe eingäschert. Hiermit wird so lange ohne Unterbrechung fortgefahren, bis die Grube etwa bis zu zwei Drittel mit Asche erfüllt ist. Durch fortwährendes Umrühren sucht man bei der sich immer höher steigenden Temperatur alle in der Asche noch befindlichen Kohlentheilchen vollständig zu verbrennen, welches die Neigung der Asche, durch den Gehalt an leicht schmelzbaren Natronsalzen stark zusammen zu backen, gegen Ende der Operation ziemlich erschwert. Nachdem die auf dem Grund der Grube festgeschmolzene Masse vollständig erkaltet ist, wird sie losgebrochen, zerschlagen und sofort verpackt.

Der Gehalt der so gewonnenen Sodasorten ist nach Art, Standort und Alter der Pflanzen sehr wechselnd. Die im Handel geschätzteste Soda ist die Barilla nach dem Ausfuhrhafen auch als Alicante-Soda benannt; sie wird in Spanien aus *Salsola*-Soda, die zu diesem Zweck an den einzelnen Küsten eigens cultivirt wird, bereitet, und enthält bis zu 30 Proc. kohlensaures Natron.

An der französischen Küste des Mittelmeeres in der Nähe von Narbonne baut man zu gleichem Zweck die *Salicornia annua*, aus der man das Salicor, welches etwa 15 Proc. kohlensaures Natron enthält, darstellt, während man zwischen Aigues-mortes und Frontignan aus den verschiedenen dort wachsenden Strandpflanzen die Blanquette bereitet, die im Durchschnitt sogar nur 5procentig ist. Noch ärmer an kohlensaurem Natron sind die in der Normandie sowie die in Schottland und Irland aus verschiedenen Tangarten fabricirten Pflanzenaschen; erstere ist unter dem Namen Varec-Asche im Handel bekannt, während letztere Kelp genannt wird. Beide enthalten hauptsächlich Kalisalze, schwefelsaures Kali und Chlorkalium, sie können nicht als

Soda bezeichnet werden, denn sie enthalten oft gar kein, höchstens einige Procent an kohlensaurem Natron; sie werden hauptsächlich zur Gewinnung von Jod und Brom benutzt; zugleich werden die Kalisalze und etwas Chlornatrium daraus gewonnen.

Nach Abich<sup>1)</sup> liefert die Araxes-Ebene ausser der oben erwähnten Soda aus den Seen eine vorzügliche Soda aus den dort in grosser Ausdehnung wachsenden Sodapflanzen. — Auch an den Küsten des Caspischen Meeres, so wie an der ägyptischen und syrischen Küste des Mittelmeeres und in Sicilien wird in ähnlicher Weise eine Soda, die *Rochetta*, von sehr wechselndem Gehalt gebrannt.

**Künstliche Soda.** Bis zur Zeit der französischen Revolution von 1789 benutzte man in Europa neben Potasche nur die aus den Seepflanzen bereiteten geringhaltigen Sodasorten, welche Frankreich, welches bei weitem den grössten Theil davon verbrauchte, vom Auslande namentlich aus Spanien bezog. Der Krieg, in welchen die Republik zu der damaligen Zeit nach allen Seiten verwickelt war, schnitt plötzlich einen beträchtlichen Theil der Zufuhr der wichtigsten ausländischen Rohproducte, namentlich auch die der Potasche ab. Hierdurch geriethen nicht allein die zahlreichen Industriezweige, welche sich damals noch allein auf Anwendung von Potasche basirten, in vollkommene Gewerbslosigkeit, sondern es fehlte sogar das für den Krieg wichtigste Material, nämlich der Salpeter behufs der Schiesspulverfabrikation. Wurde diesem dringendsten Bedürfniss auch bald durch eine grossartige inländische Salpeterfabrikation abgeholfen, so drohte sie doch andere Industriezweige, welche ebenfalls auf die Anwendung des Kalis bis dahin sich stützten, ganz zu vernichten. Der damalige Wohlfahrtsausschuss, veranlasst durch den Fabrikanten Carny, forderte daher im Jahre II. in einem besondern Decret alle Bürger auf, ihre Erfahrungen und Ansichten über eine zweckmässige Sodaerzeugung zum Besten des Vaterlandes offen darzulegen<sup>2)</sup>.

Es wurden sechs Vorschläge zur Lösung der gestellten Aufgabe eingereicht. Alle gingen davon aus, die verbreitetste Natriumverbindung, das Kochsalz, in Soda umzuwandeln, Scheele hatte vorgeschlagen, das Kochsalz durch Bleioxyd (gemahlene Bleiglätte) zu zersetzen, wobei er Natron neben basischem Chlorblei erhielt; Carny wandte in gleicher Weise hierzu gebrannten Kalk an; Athenas schlug vor, das Kochsalz durch Eisenvitriol zu zersetzen; Ribeaucourt reducirte das schwefelsaure Natron mit Kohle zu Schwefelnatrium, was er für Soda hielt; Alban zersetzte das Glaubersalz durch gleichzeitige Einwirkung

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 13.

<sup>2)</sup> Dieser so hochwichtig gewordene Erlass beginnt in folgender Weise: „In Erwägung der Pflichten der Republik, welche ihr gebieten, die Kraft der Freiheit mit ihrem ganzen Nachdruck auf alle diejenigen Gegenstände hinzulenken, welche die Grundlagen der unentbehrlichsten Gewerbszweige sind: Pflichten, die ihr ferner gebieten, die Fesseln der Handelsabhängigkeit abzustreifen, und aus ihrem eigenen Schoosse Alles, was die Natur darin niedergelegt hat, an das Licht zu ziehen, ebenso um die gehässigen Zwangsmittel der Despotie zu entkräften, als um die Gaben des Bodens und der Gewerbtätigkeit in Anspruch zu nehmen; in Erwägung dieses ist beschlossen und sind alle Bürger gehalten, ihre Ansichten und Erfahrungen, die Sodafabrikation betreffend, einer besonderen Commission zum Besten des Staates binnen zwei Decaden mitzutheilen, mit Hintansetzung aller besonderen Vortheile und Privatspeculationen.“ Die Commission bestand aus Lelièvre, Pelletier, Girout und Darcet.

von Kohle und Eisen, während Leblanc die Aufgabe durch Glühen des Glaubersalzes mit Kohle und Kalk löste. Die Commission erkannte einstimmig das von dem Arzt Leblanc und seinem Geschäftsgenossen Dizé angegebene Verfahren als das allein praktische, in jeder Ausdehnung anwendbare, an.

So grosse Mängel vom wissenschaftlichen und vom praktischen Standpunkte aus diesem Verfahren noch anhaften, so stellte es der berühmte Erfinder doch gleich in einem so hohen Grad von technischer Ausbildung hin, dass weder die Wissenschaft noch die Empirie bis jetzt wesentlich daran geändert oder verbessert haben. Dieses Verfahren ist in Verbindung mit der Schwefelsäurefabrikation die Basis aller chemischen Industrie geworden und hat in dem Zeitraume von nun fast 70 Jahren eine nie geahnte Entwicklung erfahren und in einigen Ländern, namentlich in England, eine wahrhaft colossale Ausdehnung angenommen, die sogar noch in stetem Wachsen begriffen ist.

Das Leblanc'sche<sup>1)</sup> Verfahren zerfällt in zwei Hauptoperationen: erstens in die Umwandlung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure in schwefelsaures Natron, und zweitens in die Umwandlung dieses durch Glühen mit Kohle und kohlen saurem Kalk in kohlen saures Natron.

Da nur in seltenen Fällen durch andere Industriezweige, wie z. B. durch die Salpetersäurefabrikation aus Natronsalpeter oder durch die an Glaubersalz reichen Mutterlaugen einzelner Salinen, namhafte Mengen von schwefelsaurem Natron erhalten werden, so muss dasselbe für eine grössere Sodafabrikation in den Sodafabriken direct dargestellt werden (vergl. schwefelsaures Natron, Bd. VII, S. 557). Wo Eisenvitriol oder vitriolhaltige Grubenwässer oder Vitriolmutterlaugen der Alaunfabriken billig und in zureichender Menge zu haben sind, löst man entweder das Kochsalz darin auf und lässt bei niederer Temperatur das gebildete Glaubersalz auskrystallisiren, während Chloreisen in der Mutterlauge bleibt, oder man dampft das Gemenge beider Salze in einem Flammofen ein und zieht entweder das sich wasserfrei ausscheidende Glaubersalz aus der Pfanne des Ofens heraus, oder man dampft zur Trockne und glüht den Rückstand heftig, wobei sich neben Salzsäure ein Theil des Eisens als Eisenchlorid verflüchtigt und ein Gemenge von Glaubersalz und Eisenoxyd zurückbleibt.

Es sind noch viele andere Methoden für diese Umwandlung des Kochsalzes vorgeschlagen, doch hat sich bis jetzt keine im Grossen ganz bewährt, oder sie sind von so localem Werth, dass sie hier keine besondere Besprechung erlauben; die wichtigern von ihnen sollen später, nachdem die Vorzüge und Schattenseiten des Leblanc'schen Verfahrens aus dessen Beschreibung von selbst erhellt, als weitere Methode der Sodafabrikation Berücksichtigung finden.

Die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure macht für einen schwunghaften Betrieb der Sodafabrikation die Vereinigung derselben mit der Schwefelsäurefabrikation erforderlich, und zwar um so mehr, als man hierzu die verdünnte Schwefelsäure, wie sie die Bleikammern der Schwefelsäurefabriken liefern, oder doch die in Bleipfannen concentrirte Kammersäure benutzen kann.

<sup>1)</sup> Nach einem neueren Bericht von Dumas (Compt. rend. T. XLII, p. 553) ist Leblanc der alleinige Entdecker des Verfahrens, und Dizé hat nur an der Ausbildung für den Betrieb im Grossen und an der Feststellung der Gewichtsverhältnisse Antheil.



Bei dieser Zersetzung wird für jedes Aequivalent Kochsalz ein Aequivalent salzsaures Gas frei, also für je 100 Pfund Kochsalz 62 Pfund trockene Chlorwasserstoffsäure oder etwa 200 Pfund flüssige Salzsäure. Da aber der Verbrauch von Salzsäure, namentlich früher, in gar keinem Verhältniss zum Consum der Soda steht, so war diese reichliche Bildung von Salzsäure kein Vorthail, sondern sogar oft ein grosses Hinderniss für die Fabrikation. Man condensirte aus diesem Grunde, bis vor 15 Jahren, auch nur den kleinsten Theil dieser sauren Dämpfe, indem man den grössten Theil durch das Kamin mit den Verbrennungsproducten entweichen liess. Es ergab sich jedoch sehr bald, dass die sich in der Luft condensirenden Säuredämpfe so belästigend und nachtheilig auf die Umgebungen solcher Fabriken, besonders zerstörend auf die Vegetation einwirkten, dass viele derselben ausser Betrieb gesetzt und verlegt werden mussten. Die meisten Fabriken sahen sich genöthigt, ihre Schornsteine beträchtlich zu erhöhen, um die zerstörenden Dämpfe in höhere Luftschichten zu führen, und sie erst in grösseren Entfernungen und verdünnter die Erde erreichen zu lassen. So hatte die bekannte Sodafabrik von Muspratt in Newton zwischen Liverpool und Manchester ein Monsterkamin von über 400 englischen Fuss; während die berühmte chemische Fabrik von Tennant in St. Rollox bei Glasgow einen Schornstein von 450 Fuss Höhe besitzt. Aber selbst diese enormen Kamine konnten den schädlichen Einfluss der Salzsäure auf die Vegetation nicht beseitigen, im Gegentheil vergrösserten sie zum Theil den Rayon der Verheerung. Die Sodafabriken sahen sich daher immer mehr und mehr genöthigt und sind in den meisten Staaten durch die Vorschriften der Aufsichtsbehörden angewiesen, die Salzsäure so vollständig als nur möglich zu condensiren.

Die Salzsäure dient hauptsächlich zur Chlorkalkfabrikation, dann findet sie wegen ihres geringen Werthes sonst vielfach Anwendung; hat sie in den letzten zehn Jahren auch mehrfache und neue ausge dehnte Anwendungen gefunden, so ist ihre Erzeugung doch häufig grösser als der Bedarf, und daher der Preis ein sehr niedriger. Ihre Versendung hat man in England durch Verpackung in mit Gutta-Percha ausgekleideten hölzernen Fässern wohlfeiler zu machen versucht. Der Preis der Salzsäure ist an den meisten Orten sehr niedrig, oft nicht höher als  $\frac{1}{3}$  Thaler pro Centner, nur ausnahmsweise ist er in einzelnen Gegenden bedeutend höher, sei es durch grösseren localen Verbrauch, oder durch künstliche Steigerung mittelst Uebereinkunft der betreffenden Fabriken, und durch Weggiessen des Ueberschusses.

Durch eine grossartige Verschmelzung der Sodafabrikation mit der Bleichkalk- oder Chlorkalkfabrikation hat Tennant, unterstützt durch locales Bedürfniss, in seinem Etablissement mit grossem Erfolg das Chlor des Kochsalzes verstanden auszubeuten, die Nachtheile der Salzsäure-Entwicklung vermieden und die bis dahin fast werthlose Salzsäure zu einem geschätzten Nebenproducte zu machen. Früher wurde dort aus dem Kochsalz mittelst Braunstein und Schwefelsäure in grossen Bleikasten behuf der Bleichkalkfabrikation Chlor entwickelt, der Rückstand, welcher ausser Glaubersalz und schwefelsaurem Manganoxydul noch freie Schwefelsäure enthält, zur Sättigung der letzteren mit etwas Kochsalz versetzt, zur Trockne verdampft und bei Luftzutritt stark gegläht. Hierbei entweicht ein wenig Salzsäure und es bleibt ein

Gemenge von Glaubersalz und Manganoxoxydul zurück, aus dem durch Auslaugen das Glaubersalz leicht rein ausgeschieden werden kann. Später wurde jedoch auch in dieser Fabrik das Kochsalz direct in Glaubersalz umgewandelt und die hierbei als Nebenproduct erhaltene Salzsäure zur Chlorentwicklung mittelst Braunstein benutzt. Diese Methode der Chlorbereitung hat in der neuesten Zeit noch einen mächtigen Impuls dadurch erhalten, dass es gelungen ist, den Braunstein wieder zu beleben, d. h. aus der bei der Chlorentwicklung mittelst Braunstein und Salzsäure zurückbleibenden Manganlösung das Mangan als Mangansuperoxyd wieder zu gewinnen (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 370).

**Sulfatfabrikation.** Die Darstellung des wasserfreien schwefelsauren Natrons oder „Sulfats“ durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure geschieht jetzt allgemein in grossen Flammenöfen (Sulphatöfen) von sehr wechselnder Construction, von denen Fig. 1 einen der

Fig. 1.



gewöhnlicheren im Durchschnitt zeigt <sup>1)</sup>. *A* ist der Feuerraum, in der Regel für Steinkohlenfeuerung hergerichtet, von wo die Flamme über die ziemlich hohe Feuerbrücke in den Calcinirraum *B* strömt. Dieser Theil ist von sehr guten Thonsteinen mit Thonfugen gemauert, und die Sohle des Heerdes entweder aus auf die hohe Kante gestellten ausgewählten Steinen oder auch aus mehreren Schalenstücken von Steingut, die genau in den Heerd beim Ausmauern eingepasst sind, gebildet. Am Ende des Heerdes entweichen die Verbrennungsgase an beiden Seiten durch zwei Oeffnungen *d* nach unten, und treten in *E* unter die Pfanne. Nachdem sie auch hier circulirt haben, gelangen sie in den Canal *f*, welcher sie entweder direct zu einem hohen Kamin führt, durch das sie entweichen, oder sie gelangen zuvor in einen Condensationsraum oder in ein System von Condensationsgefässen, Vorlagen oder sogenannten Bombonnes. Die Pfanne des Pfannenofens ist von Guss-eisen, zuweilen auch noch mit Blei ausgefüttert oder ganz von Blei, wenn eisenfreies Glaubersalz für Glashütten fabricirt wird. Beide Theile des Ofens sind für gewöhnlich durch das gut schliessende Register *e*, welches ausserhalb des Ofens noch einen Sandverschluss besitzt, getrennt. Aus dem Raum *E* führen durch das Gewölbe des Ofens zwei weite Thonröhrenleitungen *g* die salzsauren Gase zu der aus zwei Reihen bestehenden Batterie von Vorlagen *h* von Steingut, die

<sup>1)</sup> Payen's Gewerbschemie von Fehling. Stuttgart 1850.

bis zu  $\frac{1}{3}$  mit Wasser angefüllt sind, deren Zahl bei einem Inhalt von 200 Liter für einen Ofen von 4 Meter Länge und  $1\frac{1}{2}$  Meter Breite bis zu 80 steigt. In neuerer Zeit leitet man einen Strom Wasser durch die Bombonnes, so dass das Wasser in entgegengesetzter Richtung mit dem Salzsäuregas geht; während daher fortwährend Wasser in den letzten Ballon fliesst, fliesst aus dem ersten in demselben Verhältniss concentrirte Salzsäure ab (s. S. 13, Fig. 2).

Sobald der Ofen gehörig angewärmt und die Verbindung mit den Vorlagen hergestellt ist und letztere gut unter einander gedichtet sind, welches am besten mittelst eines Gemenges von Thon und Theer oder durch ein Verguss von Schwefel bewirkt wird, beschickt man die Pfanne durch die Oeffnung *k* mit dem Kochsalz oder dem zerkleinerten Steinsalz, schliesst *k* durch eine gusseiserne Klappe *x*, dichtet mit magerem Thon und lässt durch eine Trichteröffnung im Gewölbe sofort die verdünnte Schwefelsäure von  $50^{\circ}$  bis  $55^{\circ}$  B. zulaufen. Es beginnt sofort eine heftige Zersetzung und ein starker Strom salzsauren Gases bewegt sich nach den Vorlagen *h*, wo er fast vollständig zur Absorption gelangt, und erst, wenn das Wasser in den ersten Vorlagen sich der Sättigung nähert, entweichen aus der letzten Vorlage noch uncondensirte Dämpfe; damit solche aber die Arbeiter nicht belästigen, verbindet man jede der beiden letzten Vorlagen mit einem unterirdischen Canal, der in directer Communication mit dem wenigstens 50 Meter hohen Kamin der Fabrik steht, um ohne Belästigung der Umgebung diesen Rest von Salzsäure hoch in die Luft zu führen.

Sobald der grösste Theil des Kochsalzes zersetzt ist und der Inhalt der Pfannen an Steifigkeit stark zugenommen hat, mässigt man das Feuer, öffnet das Register *e* und schafft durch zwei Seitenöffnungen mittelst Schaufeln rasch die Salzmasse auf den Herd des Calcinirofens. Es wird hier bei wiederum gesteigerter Hitze die Zersetzung beendet, wobei noch viele Salzsäure mit den Verbrennungsgasen entweicht. Um diese ebenfalls noch zu condensiren, stehen die beiden Ableitungscanäle *t*, in welchen sich der Rest von Flugasche absetzt, auf jeder Seite ebenfalls mit einer Reihe Vorlagen in Verbindung. Sobald die Salzmasse im Calcinirofen beginnt körnig zu werden, ist die Zersetzung zwar beendet, doch hält die Masse hartnäckig salzsaures Gas zurück, weshalb man die Calcination bis zu vollständiger Trockenheit treiben muss, worauf sie mit eisernen Krücken durch die während der Calcination geschlossene Oeffnung *c* in den untern gewölbten Raum des Ofens gezogen wird, in welchem auf eisernen Schienen eiserne Karren zur Aufnahme der glühenden Salzmasse sich bewegen. Diese werden nach der Füllung am besten sofort bedeckt, damit die Arbeiter nicht zu sehr durch die hierbei noch entweichende Salzsäure leiden.

Um den einmal angewärmten Calciniarraum ohne Unterbrechung benutzen zu können, hat man den in Fig. 1 abgebildeten Ofen dadurch verbessert, dass man die Verbrennungsgase aus dem Calciniarraum sich an dem Ende desselben zu beiden Seiten theilen lässt und im hintern Theile des Ofens zwei getrennte Zersetzungsplatten neben einander anbringt, die hierdurch geheizt werden. Jede dieser Pfannen hat ihr eigenes Ableitungsrohr für die Salzsäure; sie werden abwechselnd beschickt, so dass bei einer Zersetzungszeit von 7 bis 8 Stunden, also etwa alle 3 bis 4 Stunden die steif gewordene Salzmasse einer Pfanne in den Calcinirofen transportirt werden kann.

In einem solchen Doppelofen besetzt man die Pfannen in der Regel mit 6 Centner Salz und  $6\frac{1}{2}$  Centner Schwefelsäure von  $60^{\circ}$  B. oder mit 7 Centner Salz und 8 Centner Säure. Hierbei werden im Durchschnitt von 100 Thln. Salz 102 bis 113 Thle. calcinirtes schwefelsaures Natron gewonnen. Die grosse Differenz in diesen Zahlen liegt nicht in der Unreinheit des Salzes, oder im Verluste, sondern sie ist in den bei weitem häufigsten Fällen Absicht der Fabrikation. Für die Anwendung der Soda zur Seifensiederei ist nämlich ein Gehalt der Soda an Kochsalz nicht nachtheilig, unter Umständen sogar wünschenswerth. Das Salz ist nämlich in den meisten Staaten Regal oder doch stark besteuert, in welcher Hinsicht die Sodafabriken sich meistens einer Erleichterung erfreuen, indem sie das Salz zu einem niederen Steuersatze als die Seifensieder erhalten. Meistens wird aber der Seifenfabrikant vorziehen, eine stärkere Soda zu haben, wenigstens in England und Deutschland, und man arbeitet daher so, dass man eine stärkere etwa 90grädige Soda erhält. Jedenfalls wäre es für den Sodafabrikanten einfacher, der fertigen Soda Kochsalz zuzusetzen.

In der Fabrik von Tennant bei Glasgow benutzt man zur Glaubersalzdarstellung Oefen mit drei Abtheilungen, von denen die letzte, in welcher die Temperatur am niedrigsten ist, eine Bleipfanne hat. Wenn in dieser nach 2 Stunden die erste Einwirkung der Säure beendet ist, wird die Salzmasse auf den mittelsten Herd gebracht und nach abermals 2 Stunden in den eigentlichen Calcinirraum. Diese Einrichtung gestattet zwar einen ununterbrochenen Gang, wodurch bei einer jedesmaligen Beschickung von 600 Pfund Kochsalz und einem gleichen Gewicht Schwefelsäure täglich 3600 Pfund Salz zersetzt werden, aber es entweicht hierbei auch alle Salzsäure gemischt mit den Ofengasen; es ist daher diese Einrichtung unzweckmässig, indem die Auflösung der Salzsäuredämpfe durch die beigemengten Verbrennungsgase sehr erschwert wird; die Verdichtung geschieht dort durch die jetzt vielfach angewandten Kohksthürme, viereckige schornsteinartige Thürme von 4 bis 6 Fuss Durchmesser und 30 bis 40 Fuss Höhe. Sie werden aus der Säure gut widerstehenden Sandsteinen oder in Ermangelung dieser aus hart gebrannten Backsteinen aufgeführt, die Steine werden zuerst mit heissem Theer getränkt und mit einem Kitt aus Thon und Theer gedichtet. Eine verticale Scheidewand, welche bis einige Fuss unter die obere Deckplatte reicht, theilt sie in zwei getrennte Canäle. Sie sind ganz mit lockeren grossen Kohkstücken erfüllt, auf die fortwährend Wasser aus einem höher gelegenen Reservoir geleitet wird. Die salzsauren Dämpfe steigen in dem einen Canal dieses Kohksthurmes in die Höhe, also dem Wasser entgegen, und in dem anderen ziehen sie herab, und gelangen von hier durch einen Canal in das hohe Kamin der Fabrik. Die sich unten im Condensator ansammelnde wässerige Salzsäure fliesst in ein unterirdisches Reservoir ab. Die Brüder Tisier<sup>1)</sup> beseitigen die letzten Antheile der sauren Dämpfe dadurch, dass sie zwischen den Condensatoren und dem Kamin eine Art Kalkofen einschalten, der durch eine eigene Feuerung auf die der Absorption günstigste Temperatur erhitzt wird.

In Gegenden, wo die Salzsäure vortheilhaft zu verwerthen, oder wo

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLI, p. 1045; Cosmos, T. VII, p. 655; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 78.



die sauren Dämpfe ihrer Nachtheile wegen vollständiger beseitigt werden müssen, wendet man seit einiger Zeit mit bestem Erfolg eine Art Muffelofen zur Zersetzung des Kochsalzes an. Der Calcinirraum besteht aus einer ganz geschlossenen aussen von allen Seiten vom Feuer umspielten feuerfesten gasdichten Muffel, die man wohl auch theilweise von Gusseisen construirt hat, indem man, wie in der neuen Fabrik von Muspratt, flache eiserne Kessel mit Thonsteinen überwölbt. Die Arbeitsöffnungen haben sämmtlich eiserne Futter, die mit Platten und Riegelschrauben während der Calcination dicht geschlossen werden können. Die Rauchgase kommen hierbei in gar keine Vermischung mit den salzsauren Dämpfen (und das ist wesentlich, wenn die letzteren vollständig condensirt werden sollen), sondern letztere werden sowohl aus dem Calcinirföfen als aus den beiden Pfannen fast vollständig in die Condensatoren geleitet. Auch hat man mit Vortheil solchen Öfen einen dicken Ueberzug von Steinkohlentheer gegeben, der nach dem Eintrocknen einen elastischen luftdichten Schluss der Fugen bildet. — Um das für die Arbeiter so lästige Entweichen von Salzsäure beim Ausleeren des Calcinirföfens zu beseitigen, hat man unter dem Ofen grössere geschlossene Kühlgewölbe angelegt, die zweckmässig noch durch einen Canal mit dem Kamin in Verbindung gesetzt werden könnten.

Die nachtheilige Wirkung, welche die auch bei den vollkommeneren der erwähnten Einrichtungen immer noch entweichende Salzsäure in und um den Fabriken ausübt, hat die belgische Regierung veranlasst, eine Commission zur Prüfung und Beseitigung dieser Uebelstände niederzusetzen, aus deren wichtigem Bericht <sup>1)</sup> unter Anderm hervorgeht, dass der jährliche Verlust an Salzsäure in den oben (Fig. 1) beschriebenen Sulfatöfen wahrhaft enorm ist. So gewann die chemische Fabrik zu Risle, nach erwähntem Bericht, im Jahre 1854 aus 2190935 Kilogramm Salz, welches 85 Proc. reines Chlornatrium enthielt, 1633700 Kilogr. Salzsäure von der gewöhnlichen Stärke. 100 Thle. dieser gewonnenen Salzsäure enthalten 31 Thle. salzsaures Gas, mithin haben von 100 Thln. Salz nur 23 Thle. Säure durch die Bombonnes eine Verdichtung gefunden; da nun ferner durch die Zersetzung des Kochsalzes dort aus 100 Thln. Salz im Durchschnitt 109 Thle. Glaubersalz gewonnen wurden, so sind hierdurch 53 Thle. reines salzsaures Gas frei geworden, es wurden aber nur 23 Thle. in dem Bombonnes so wie ausserdem noch 7 Thle. im Condensator, zusammen also nur 30 Thle. verdichtet, so dass 23 Thle., also über 40 Proc., unverdichtet verloren gingen. Dies giebt für das Jahr einen Verlust von 503925 Kilogr. oder von 311243 Cubikmeter salzsauren Gases, oder täglich 852 Cubikmeter.

Auffallend geringer sind diese Verluste bei Anwendung von Muffelöfen und aus Bombonnes und Kohksthürmen combinirten Condensationsvorrichtungen. Während also bei sonst gutem Betrieb mit den gewöhnlichen Pfannenöfen nur etwa 65 Proc. der im Kochsalz enthaltenen Salzsäure erhalten wird, verdichtet man bei einem Muffelöfen 92 Proc. Salzsäure. In der Fabrik zu St. Gilles wurden während

<sup>1)</sup> Fabriques de produits chimiques. Rapport à Mr. le Ministre de l'intérieur par la commission d'enquête. Bruxelles 1856. — Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preussen 1857, S. 135. — Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 375. — Wagner's Jahresber. 1857, S. 81.



einer längeren Campagne des Ofens aus 100 Thln. Salz 187 Thle. Salzsäure von 20° B. gewonnen. Die Benutzung von Muffelöfen gestatten auch die Anwendung von aschenreichen Braunkohlen und selbst von besseren Torfsorten zu deren Betrieb, was bei offenen Calciniröfen der Flugasche wegen nur selten geschieht. Da aber die wässerige Schwefelsäure von 50° B., wie sie in den Bleikammern erhalten wird, die eiserne Pfannen der Sulfatöfen zu stark angreift, so wird die Kammer-säure gewöhnlich nicht direct verwendet, sondern meistens zuvor in Bleipfannen bis zu 60° B. concentrirt, wozu man zweckmässig die abgehende Wärme der Muffelöfen oder der Sodaöfen verwenden kann.

Hat die Fabrik Gelegenheit, die Salzsäure zu verwerthen, was täglich mehr und mehr der Fall ist, so dürfte diese grössere Ausbeute von Salzsäure die etwas grösseren Betriebskosten der Muffelöfen leicht decken. Nach den Angaben des Directors der Fabrik zu Floresse betragen diese Mehrkosten für je 100 Kilogr. Glaubersalz 30 Centimes.

Die Commission empfiehlt daher dringend die Erbauung von zweckmässigen Muffelöfen, und verwirft ganz die noch häufig übliche Einrichtung, bei denen die salzsauren Dämpfe der Calciniröfen mit den Rauchgasen der Feuerung gemengt in den Schornstein entweichen. Aus diesen Gasen, in welchen man 1 Cubikfuss salzsaures Gas mit 60 bis 80 Cubikfuss Rauchgas gemengt annehmen kann, ist wegen der grossen Verdünnung die Absorption des ersteren sehr erschwert, während bei den Muffelöfen das salzsaure Gas dem Condensationswasser fast rein dargeboten wird. Ueberdies ist es kaum möglich, durch den blossen Zug des Schornsteins die gesammten Gase vom Ofen und der Feuerung mit der für den Luftzug der Feuerung nöthigen Geschwindigkeit durch das ganze Condensationssystem zu führen. Schon aus diesem Grunde hat man in mehreren Fabriken die sonst sehr wirksamen Kohlscondensatoren durch sogenannte Regenkammern ersetzt, Schächte, in denen, dem Gasstrom entgegen, durch eine gelochte Platte ein feiner Regen fällt. Kuhlmann ist es gelungen, die letzten Antheile des sauren Gases dadurch zu absorbiren, dass er in die sechs letzten Vorlagen von einem Systeme von 54 Stück dem Wasser gemahlenen Witherit (kohlen-sauren Baryt) zusetzte, welcher allmählig in Chlorbarium verwandelt wird. In Ermangelung dieses Minerals kann man auch Kreide oder andere weiche Kalksorten anwenden, die man auch hier und da zum Füllen der Condensationsschächte benutzt, wobei zwar die Salzsäure sehr vollständig absorbirt, aber auch vollständig werthlos wird. Nach dem Systeme von Kuhlmann soll man in der Fabrik von Madeleine etwa nur 2 Proc. der entwickelten Salzsäure verloren haben.

Um das lästige Umfüllen der Bombonnes zu umgehen, wobei sie leicht Schaden nehmen und ihre Verbindung gelockert wird, auch stets viel Salzsäure entweicht, hat man in der Mitte der Höhe derselben an den Stellen, an denen sie an einander stehen, Oeffnungen angebracht, die mit einem äusseren höheren Rande umgeben sind. Füllt man sie bis zu dieser Oeffnung mit Wasser, so schliesst solches die Oeffnung, ohne dass Wasser ausfliessen oder Gas austreten kann, während durch diese kleinen Vorbäder die einzelnen Vorlagen mittelst Heber von Blei, Steingut oder Glas in Verbindung gesetzt werden. Hierdurch wird die Flüssigkeit in allen in gleichem Niveau erhalten. Giesst man daher in der letzten Vorlage Wasser nach, so beginnt in dem ganzen Systeme die Säure sich in einer dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung zu be-

wegen, und es muss aus der ersten Vorlage eine dem Zufluss entsprechende Menge starker Salzsäure abfliessen.

Eine der besten Einrichtungen dieser Bombonnes geht aus Fig. 2 hervor. Das salzsaure Gas tritt durch eine einlutirte Röhre von Steingut bei *b* in die ebenfalls aus Steingut gefertigte Vorlage ein und bei *a* durch ein gleiches Rohr zu der nächsten aus, während das die sauren Dämpfe absorbirende Wasser bei *d* aus einer nachfolgenden gleichen Vorlage eintritt und bei *e* gesättigter zu einer anderen dem Ofen näher stehenden Vorlage wieder abfliesst. Da die Concentration der Säure in den Vorlagen wegen der grösseren Dichtigkeit nothwendig nach dem Boden derselben zunimmt, so hat man die Abflussöffnung *e* mit einem heberförmigen Rohransatz *ef* versehen, der ebenfalls aus Steingut besteht und fest

Fig. 2.



mit eingebrannt ist. Durch diese Anordnung gelangt somit beim Nachfüllen die wässrige Salzsäure aus jeder Vorlage zur nächst vorhergehenden. Die Verbindung dieser Vorlagen bewerkstelligt man am besten dadurch, dass man sie dicht an einander stellt und über die beiden gegen einander über stehenden Tüllen einen ungefähr 3 Zoll langen Röhrenabschnitt von vulkanisirtem Kautschuk steckt, wodurch ein luftdichter Verschluss hergestellt wird der mehrere Jahre aushält.

Um den nachtheiligen Einfluss welchen die Sommerwärme auf die Absorption des salzsauren Gases ausübt möglichst zu beschränken, stellt man gegenwärtig die Vorlagen in einen grossen flachen Kasten der von einem hölzernen Gerüste getragen wird und der entweder mit Bleiplatten ausgekleidet oder auch nur gut getheert ist, und benetzt mittelst einer Röhrenleitung, die sich über die ganze Condensationsbatterie erstreckt, die Vorlagen fortwährend mit kaltem Wasser.

Die belgische Commission empfiehlt, die Bombonnes nicht in gleicher Höhe neben einander, sondern treppenförmig über einander zu stellen, und so einzurichten, dass sich in halber Höhe ein weiter Abfluss nach der nächst tieferen Bombonne befindet, durch welchen die Flüssigkeit sich hinab, das salzsaure Gas hingegen hinauf zu der nachfolgenden Bombonne bewegt.

In mehreren Fabriken hat man, nach den Mittheilungen von Dürre, mit Vortheil die Bombonnes durch grosse Tröge von Sandstein ersetzt, die bei grösserer Dauerhaftigkeit überall leicht und billig hergestellt werden können. In der Regel sind diese noch mit den oben erwähnten Kohksthürmen verbunden, wodurch der Verlust an Salzsäure durch Verflüchtigung auf eine so kleine Grösse reducirt wird, dass man den Rest ohne allen Nachtheil für die Umgebung in die Atmosphäre entweichen lassen kann. Die wesentliche Einrichtung einer solchen modernen Condensationsvorrichtung ist folgende: Die salzsauren Dämpfe treten aus dem Calcinirraum durch  $1\frac{1}{2}$  Fuss im Quadrat weite Kanäle in die Sandsteintröge, von denen vier bis sechs zu einem System

verbunden sind. Die Tröge sind ungefähr 8 Fuss lang, 5 Fuss breit und 4 Fuss hoch. Sie so wie die Kanäle sind aus einzelnen, mit heissem Theer getränkten Sandsteinplatten, welche gut in einander gefalzt und mit einer Mischung von Thon und Pech gedichtet werden, zusammengefügt. Dieser Harzkitt soll noch besser der Einwirkung der Säure durch einen Zusatz von gepulvertem Schwefelkies widerstehen. Noch mehr als diese Mischung wird ein inniges Gemenge von Mennige, Oel und Werg (Kalfaterwerg) empfohlen, womit alle Fugen zunächst gehörig ausgelegt und nachträglich noch von innen und aussen verstopft werden müssen. Die Communication der einzelnen Tröge, von denen der nächst folgende stets um  $1\frac{1}{2}$  Zoll höher liegt als der vorhergehende, vermittelt man in den gegenüberstehenden Seitenwänden zweier Tröge durch enge Kanäle von dem gleichen Material als von den Trögen, oder man kittet Röhren von Steingut, Glas oder von Gutta-Percha von  $1\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser ein, und benutzt auch hier den Kunstgriff, die Röhre, welche die Verbindung mit dem vorhergehenden Trog herstellt, durch eine fast rechtwinklige Biegung bis nahe auf den Boden des nächsten Troges zu führen, so dass auch in diesem System stets nur die concentrirteste Säure zum Abfluss gelangt. Der vom Ofen entfernteste Trog bildet den in der Regel etwas grösseren Sammelkasten unter dem Kohksthurm, denn unmittelbar über demselben ruhen auf einem von starken Sandsteinstäben gebildeten Rost die Kohks, zwischen denen der Rest der sauren Dämpfe aufsteigt und hier dem niedertröpfelnden Wasser begegnet.

Hat der Kohksthurm zugleich die Aufgabe den Zug in dem ganzen System zu bewirken, so ist eine Höhe von 60 bis 80 Fuss erforderlich, statt dessen bequemer häufig zwei Thürme von je 30 bis 40 Fuss Höhe angebracht worden; das Gas muss von der Spitze des ersten Thurmes durch einen Kanal unten in den zweiten geführt werden, damit es dem herabträufelnden Wasser stets entgegensteigt. Bei dieser Höhe gelangt zwar ziemlich vollständig die Salzsäure zur Condensation, es wird aber auch häufig durch Verstärkung der Kohksschichten der Luftzug so gehemmt, dass man unter allen Umständen besser thut, den Kohksthurm durch einen Kanal in das Kamin endigen zu lassen.

Die Kohksthürme sind aber vorzugsweise für die Condensation der sauren Gase aus den Calciniröfen, in denen also die Rauchgase mit den salzsauren Dämpfen gemengt sind, zu empfehlen, denn für die Absorption der gasförmigen Salzsäure aus den Pfannenräumen oder den Muffelöfen genügt, der viel weniger hohen Temperatur halber, eine Anzahl Tröge oder Vorlagen, besonders wenn man sie, wie angegeben, mit Wasser von aussen abkühlt, oder noch besser in ein Bassin mit kaltem Wasser setzt.

Bei allen diesen Condensationsapparaten wird der Zufluss des Absorptionswassers so regulirt, dass die Salzsäure aus der ersten Vorlage oder dem ersten Trog mit einer Concentration von  $21^{\circ}$  bis  $22^{\circ}$  B. ( $= 1,17$  specif. Gewicht) abfliesst.

Der schädliche Einfluss, welchen die Anlagen von Sulfatöfen auf ihre nächste Umgebung ausüben, äussert sich zunächst an der umgebenden Vegetation. Die Grösse des Rayons dieser Einwirkung ist doch so auffallend verschieden, dass man daraus ersieht, wie diese durch mannigfache Umstände eingeschränkt und ausgedehnt wird. In der Richtung der herrschenden Winde ist er am stärksten und ausgedehnte-

sten, so dass er bis zu 2000 Meter Entfernung sich geltend macht, und sich nie unter 600 Meter einschränken lässt; besonders kommt es hierbei aber auch auf die Art der Vegetation an, indem die Pflanzen der nachtheiligen Wirkung dieser sauren Luft sehr verschieden widerstehen. Die Säuredämpfe aus dem Kamin entweichend fallen, indem sie durch den Luftzug fortgeführt werden, allmählig nieder, in der nächsten Nähe des Kamins werden daher im Allgemeinen die höheren Bäume leiden, und in weiterer Entfernung zuerst die Gesträuche, dann die krautartigen Pflanzen. Bei guter und sorgfältiger Condensation, die allerdings bei dem geringen Preis der Säure und dem unvollständigen Absatz wenig im Interesse des Fabrikanten ist, sieht man aber auch in der Nähe der bedeutendsten Sodafabriken eine durchaus gesunde Vegetation. In dem oben (S. 11) genannten Berichte ist noch folgende Tabelle enthalten, welche eine Anzahl Bäume und Sträucher in der Folge aufzählt, wie sie der Reihe nach an Empfindlichkeit gegen das salzsaure Gas abnehmen:

<i>Carpinus betulus,</i>	<i>Ulmus campestris,</i>	<i>Prunus domestica,</i>
<i>Carpinus incisa,</i>	<i>Tilia platyphyllos,</i>	<i>Malus communis,</i>
<i>Corylus avellana,</i>	<i>Prunus spinosa,</i>	<i>Pyrus communis,</i>
<i>Quercus Robur,</i>	<i>Larix europaea,</i>	<i>Cerasus vulgaris,</i>
<i>Fagus sylvatica,</i>	<i>Rubus fruticosus,</i>	<i>Ribes rubrum,</i>
<i>Betula alba,</i>	<i>Fraxinus excelsior,</i>	<i>Rosa gallica,</i>
<i>Acer Pseudoplatanus,</i>	<i>Populus alba,</i>	<i>Syringa vulgaris,</i>
<i>Acer campestre,</i>	<i>Populus fastigiata,</i>	<i>Rubus idaeus,</i>
<i>Salix cinerea,</i>	<i>Populus tremula,</i>	<i>Spiraea ulmaria,</i>
<i>Crataegus oxyacantha,</i>	<i>Thuja orientalis,</i>	<i>Humulus Lupulus,</i>
<i>Evonymus europaeus,</i>	<i>Vitis vinifera,</i>	<i>Alnus incana.</i>

Wie bereits oben erwähnt stellt man behufs der Sodafabrikation fast nirgends ein ganz kochsalzfreies Glaubersalz dar. Man wählt vielmehr das Verhältniss der Säure zu dem Kochsalz jetzt so, dass sich einfach-schwefelsaures Natron bildet, aber noch einige Procente Kochsalz unzersetzt bleiben. Gleiche Theile beider Substanzen oder besser etwas Kochsalz im Ueberschuss, sichern bei fleissiger Arbeit ein gutes Resultat. Ein Gehalt von 2 Proc. Kochsalz im Glaubersalz ist ohne allen Nachtheil für die Sodafabrikation, und da, wo eine strengflüssige Mischung in Sodaöfen eingeschmolzen, wird ein grösserer Rückstand von Kochsalz sogar vortheilhaft. Sonst aber hat sich ein 3 Proc. übersteigender Rückhalt für die gewöhnlichen Umstände praktisch als schädlich ergeben, indem nach den Angaben von Dürr hierdurch die Mischung zu schnell in Fluss kommt, viel Schwefelnatrium unzersetzt bleibt und die rohe Soda leicht zu einem feinen Mehl zerfällt und trübe Laugen liefert.

Ausser dem Verhältniss der Schwefelsäure zu dem angewandten Kochsalz auf die Zersetzung des letzteren und auf eine richtige und vollkommene Sulfatbildung hat die Temperatur, bei der die Zersetzung erfolgt, einen sehr wesentlichen Einfluss. Wird die Hitze in den Calciniröfen zu rasch gesteigert, so schmilzt die Beschickung noch ehe alle Salzsäure entwichen ist. Aus einem solchen überhitzten Gemenge treibt selbst ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure die Salzsäure höchst unvollkommen aus, so dass selbst bei längerem Calciniren das Sulfat stark kochsalzhaltig bleibt. Dürr findet daher den bedeutendsten Fortschritt den dieser Industriezweig in den letzten Jahren gemacht hat in der Einführung von Sulfatöfen mit zwei hintereinander liegenden Cal-



cinirbetten. Hierdurch wird die Zersetzung in dem hintersten Calcinirraum bei mässiger Hitze vollendet, während in dem der Fenerung zu liegenden die eigentliche Calcination stattfindet.

Eine möglichst vollständige Zersetzung des Kochsalzes ist namentlich für die Fabriken geboten, welche Sulfat für die Glasfabriken produciren. Diese wählen daher auch schon ein anderes Verhältniss der Säure zum Salz (etwa 105 bis 106 Pfund Säure auf 106 Pfund Kochsalz) und zersetzen, um jeden Eisengehalt zu vermeiden, nur in Bleipfannen, die, sobald sie von unten erhitzt werden, auf einer eisernen Vorlage ruhen, von der sie, um sie vor dem zu starken Erhitzen und Durchschmelzen möglichst zu schützen, durch eine Lage Backsteine getrennt sind.

Besser noch ist diese Erhitzung von oben aus zu bewerkstelligen, in welchem Fall die Pfanne mit einem gusseisernen Deckel versehen sein muss. Immerhin hält eine bleierne Pfanne selten länger als drei Monate ohne Reparatur, während eine eiserne ein Jahr bis anderthalb Jahre ausdauern kann.

**Theorie der Sodabildung.** Die weitere Umwandlung des calcinirten Glaubersalzes in kohlensaures Natron wird seit Leblanc durch Schmelzen eines gröblichen Gemenges von Glaubersalz, Steinkohle und weichem Kalkstein in einem Flammenofen bewirkt. Den chemischen Process dieses aus empirischen Versuchen abgeleiteten Verfahrens erklärte man zuerst dahin, dass in der Schmelzhitze das schwefelsaure Natron sich mit dem kohlensauren Kalk geradezu in schwefelsauren Kalk und kohlensaures Natron umsetzt. Da jedoch ein solches Gemenge in Folge der Bildung eines wasserfreien schwefelsauren Doppelsalzes sehr schwer sich lösen, und beim Behandeln mit Wasser sich grösstentheils rasch wieder rückwärts umwandeln würde, so wäre die Gegenwart von Kohle nothwendig, welche den gebildeten schwefelsauren Kalk zu Schwefelcalcium reducirt, das in Verbindung mit einem Theil des überschüssigen Kalks tritt, und dadurch sich in ein unlösliches und vom kohlensauren Natron nicht zersetzt werdendes Calciumoxysulfuret ( $2 \text{CaS} \cdot \text{CaO}$ ) verwandelt.

Später war man geneigter, für diesen Vorgang von der leichten Desoxydationsfähigkeit des schwefelsauren Natrons auszugehen, indem man annahm, dass sich zunächst Schwefelnatrium bildete, welches dann durch die Einwirkung des Calciumoxyds des kohlensauren Kalks in Natron umgewandelt würde, das erst nach seiner Bildung Kohlensäure aus den Ofengasen aufnehme, und sich grösstentheils in kohlensaures Natron umbilde.

Das wissenschaftliche Interesse sowie die hohe technische Bedeutung dieses Processes hat Unger<sup>1)</sup> vor einigen Jahren veranlasst, eine gründliche Untersuchung über den ganzen Hergang beim Sodaschmelzen zu unternehmen. Durch diese hat er gefunden, dass zwar allerdings das Resultat des ganzen Umsetzungsprocesses dem zuletzt betrachteten Hergang entspricht, dass er aber keineswegs so einfach verläuft, als diese Betrachtung voraussetzt, und dass noch mehrere andere wichtige Factoren hierbei thätig sind. Unger fand nämlich, dass das bei der ersten Einwirkung gebildete Schwefelnatrium schon an und für sich zerlegend

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 129, Bd. LXIII, S. 240, Bd. LXVII, S. 78.

auf das noch unzersetzte schwefelsaure Natron wirkt, dass ferner ein Theil des schwefelsauren Natrons sich direct mit dem kohlsauren Kalk nach der besprochenen Ansicht von Dumas umsetzt, und zwar geht aus den analytischen Resultaten hervor, dass hierbei der dritte Theil des Glaubersalzes auf den kohlsauren Kalk direct einwirkt, während das übrige schwefelsaure Natron erst durch die Kohle und die reducirenden Gase des Ofens in Schwefelnatrium reducirt wird, welches letztere bei niedriger Temperatur des Ofens durch den kohlsauren Kalk weiter zu kohlsaurem Natron unter Bildung von Schwefelcalcium umgeändert wird.

Ein solches Gemenge enthält aber im Ganzen sehr wenig kohlsaures Natron, und ist noch weniger geeignet, durch Auslaugen Soda zu liefern, indem ihm noch das wichtige Calciumoxysulfuret fehlt, welches das Schwefelcalcium unlöslich macht und eine Rückzersetzung desselben durch Einwirkung des gelösten kohlsauren Natrons verhindert.

Die Bildung dieser wichtigen Verbindung wird, nach Unger, einzig und allein durch die Mitwirkung des Wasserdampfes der Oefen und Verbrennungsgase vermittelt, indem das Wasser sich mit dem Schwefelcalcium in der Art zerlegt, dass der Wasserstoff des Wassers den vierten Theil des Schwefels, in der Form von Schwefelwasserstoff, der Verbindung entzieht und 1 Aeq. Calciumoxyd gebildet wird, so dass, nach Unger, das hierbei auftretende Oxysulfuret nach der Formel  $3\text{CaS} \cdot \text{CaO}$  zusammengesetzt ist. Der Schwefelwasserstoff wird aber hierbei wohl nicht frei, sondern von dem Aetznatron der Schmelze zurückgehalten, welches hierdurch gebildete Schwefelnatrium aber sofort wieder in der vorhin angegebenen Weise direct durch den im Ueberschuss vorhandenen Kalk in kohlsaures Natron zurückgeführt wird, durch welchen Kreislauf der Zersetzung, welche bei der Schmelzhitze des Silbers am lebhaftesten vor sich geht, allmählig alles Schwefelnatrium in Soda umgewandelt wird.

Dass in der That der Wasserdampf der Ofengase eine derartige Rolle spielt, geht schon aus dem Umstande hervor, dass man durch Schmelzen einer ganz trockenen Sodabeschickung in einem Tiegel kein der rohen Soda an Gehalt der letzteren nur annäherndes Product erhält. Direct beweisen es aber die interessanten Versuche von Jacquemin<sup>1)</sup>, wonach es gelingt, durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasserdämpfen und Kohlenoxydgas mehrere Sulfate, namentlich auch das schwefelsaure Natron, unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vollständig ihrer Säure zu berauben und die Basen zu isoliren. Dieses Endresultat ist Folge zweier nach einander eintretender Reactionen, nämlich:  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{CO} = \text{NaS} + 4\text{CO}_2$  und  $\text{NaS} + 2\text{HO} = \text{NaO} \cdot \text{HO} + \text{HS}$ .

Nach der Theorie von Unger hat man sich den Sodaprocess in seinem wesentlichsten Verlaufe so vorzustellen, dass bei der ersten heftigen Einwirkung der Ofenwärme auf das Gemenge bei der Schmelzhitze des Kupfers unter einer reichlichen Bildung von Kohlenoxydgas sich vorzugsweise das Schwefelnatrium in der geschmolzenen Masse anreichert. Sobald dann die Temperatur unter die Schmelzhitze des

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLVI, p. 1164; Dingl. Journ. Bd. CXLIX, S. 275; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 441.

Silbers gesunken ist, beginnt der Wasserdampf auf die geschmolzene Masse zu wirken, in Folge dessen die Bildung des Oxysulfurets vor sich geht, das sich als ein Niederschlag ausscheidet, welcher die ganze Schmelze allmählig ansteift. In diesem Zustande, bei welchem die Entwicklung von brennbaren Gasen aus der fast erstarrenden Masse am reichlichsten ist, wird die Schmelze aus dem Ofen gezogen.

Es scheint, als ob selbst während des Erkaltsens die Sodabildung noch fortschreite, wenigstens scheint hierfür das Vorhandensein von Ammoniakgas in den zahlreichen Blasenräumen der erkalteten Schmelze zu sprechen, denn der Wasserstoff dieses Ammoniakgehalts kann in der eben geschmolzen gewesenen Masse nur an Natron in Form von Hydratwasser gebunden gewesen sein.

Hiermit stimmt denn auch die schon längst bekannte Erfahrung der Sodafabrikanten überein, dass die rohe Soda um so reicher an kohlenisaurem Natron ist, je langsamer sie erkaltet, weshalb man sie auch in grosse viereckige Blöcke formt und vor dem Zerschlagen behufs des Auslaugens einige Zeit an der Luft liegen lässt. Noch auffallender beweisen die Analysen der zu verschiedenen Perioden der Gahre entnommenen Proben, wie erst gegen Schluss der ganzen Operation die Sodabildung rasch zunimmt.

A. Rose erscheint es nach der aus der Praxis gewonnenen Ansicht sehr zweifelhaft, dass der Wasserdampf bei der Sodabildung die Rolle spielt, welche ihm Unger zutheilt. Nach Rose haben die directen Zuleitungen von Wasserdampf zum Sodaschmelzen alle ein negatives Resultat ergeben. Auch die sonst aus anderen Gründen zu empfehlende Einrichtung unter dem Rost einen Wasserkasten anzubringen, wodurch also fortwährend Wasserdampf mit durch den Rost geht, ist ohne allen Erfolg auf die Sodaproduction geblieben.

Nach ihm wird gute Soda überhaupt nicht fertig geschmolzen, sondern fertig gekrückt; so ist ein grösserer Gehalt der herausgezogenen Soda an schwefelsaurem Natron und namentlich an Schwefelnatrium ein Beweis, dass die Soda im Ofen nicht gehörig gekrückt worden. Nach A. Rose gilt es als Regel die Soda so lange im Ofen wenig zu bearbeiten, bis die Substanzen in breiartigen Fluss gerathen sind. Von diesem Zeitpunkte wird die Masse so lange gekrückt bis in der Masse die kleinen Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen und hierauf die Schmelze sofort aus dem Ofen herausgezogen. Wird die Masse dann noch länger geschmolzen, so bildet sich wieder schwefelsaures Natron. Während des Krückens wird das Feuer nicht geschürt, sondern man lässt abbrennen, damit in dem Verbrennungsproducte die Kohlensäure vorherrscht.

Rohe Soda. Auf den Gehalt der durch den eben besprochenen Process im Flammofen fallenden Schmelze, der „rohen Soda“ (*black ash*), welche eine steinharte blaugraue, blasige mit Kohlenbrocken untermengte Masse bildet, an reinem kohlenisaurem Natron ist die Natur und chemische Reinheit der einzelnen Bestandtheile von dem entschiedensten Einfluss. Da Holzkohlen an den meisten Orten zu theuer sind, so nimmt man, wie erwähnt, Steinkohlenklein, und selbst oft mit noch grösserem Vortheil gutes Braunkohlenklein, besonders wenn es nicht zu aschenreich ist, namentlich nicht zu viel Thon enthält. Wichtiger ist die Natur des Kalksteins, hier muss man stets den reinsten und weichsten wählen, thonigen und dolomitischen aber wo möglich ganz vermei-



den. Ausser den reineren Kreidesorten empfehlen sich ganz besonders jüngere Süsswasserkalke, sogenannte Travertine, welche hier und da als lockere Masse vorkommen, so dass sie kaum einer Zerkleinerung bedürfen. Wie weit die einzelnen Gemengtheile zerkleinert werden müssen hängt wesentlich von ihrer Natur ab. Das Glaubersalz wird in der Regel so angewandt wie es der Sulfatofen liefert, höchstens werden die gröberen zusammengebackenen Stücke gemahlen. Der Kalkstein wird in vielen Fabriken nur als feines Pulver verwendet. Andere dagegen zerquetschen ihn nur zwischen Quetschwalzen oder unter schweren laufenden eisernen Mühlsteinen zu etwa nussgrossen Stücken. Es gilt hierfür die Regel, dass aller Kalk, der sich leicht brennt und in der Hitze stark zerfällt, wie die nicht kieselhaltigen Kreidesorten, in kleinen Stücken unter das Gemenge gegeben wird, anderenfalls derselbe aber zuvor fein zertheilt werden muss. Weniger wichtig ist eine so sorgfältige Zerkleinerung bei den Kohlen erforderlich, und kommt es bei Anwendung von Steinkohlen mehr auf ihre backende Eigenschaft als auf die Grösse der Stücke an. Die englischen Fabriken verwenden durchweg ihre Materialien in stückiger Form; in den Broden finden sich dennoch nur einzelne Kalkstücke, die Brode zerfallen beim Auslaugen schnell, und lassen sich leicht auslaugen.

Unger hat vor Kurzem die rohe Soda der Sodafabrik in Ringkuhl analysirt, und um sie zu der Analyse sicher in dem Zustande zu erhalten, wie sie unmittelbar beim Schmelzprocess erhalten wurde, in wohlverschlossenen Glasflaschen bezogen. Nach Ausscheidung der unwesentlichen Nebenbestandtheile giebt er deren Zusammensetzung wie folgt <sup>1)</sup>:

Kohlensaures Natron . . . . .	37,8
Chlornatrium . . . . .	0,4
Calciumoxysulfuret (3 CaS . CaO) . . . . .	40,0
Kalk . . . . .	8,5
Magnesia . . . . .	0,8
Natron . . . . .	1,6
Kieselsäure . . . . .	5,0
Thonerde . . . . .	1,2
Schwefelsäure . . . . .	1,2
Kohle . . . . .	2,6

Man sieht hieraus, wie vollständig die Umsetzung stattgefunden hat. Ausser dem kleinen Kochsalzgehalt, welcher bei der Glaubersalzbereitung unzersetzt blieb, ist alle Schwefelsäure verschwunden und fast alles Natron bis auf den kleinen Rest von 1,6 Procent schon als kohlensaures Natron in dem Ofenproduct enthalten.

Nach der Reinheit der Rohmaterialien müsste das Verhältniss derselben natürlich wechseln, doch da man erfahren hat, dass ein kleiner Ueberschuss an Kalk sowie an Kohlen für den Process nur vortheilhaft ist, so hat man im Ganzen fast überall feste Sätze angenommen.

Die ältere Theorie verlangt:	Die neuere Theorie verlangt:
2 (NaO . SO <sub>3</sub> ) = 142 oder 2000	3 (NaO . SO <sub>3</sub> ) = 213 oder 2000
3 (CaO . CO <sub>2</sub> ) = 140 „ 2113	4 (CaO . CO <sub>2</sub> ) = 200 „ 1878
9 C = 54 „ 760	19 C = 114 „ 1070
<hr/> 346 oder 4873	<hr/> 527 oder 4948

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 328.



In der Praxis wendet man an:

	nach Leblanc	jetzige Beschickung
		<i>a</i> <i>b</i>
Schwefelsaures Natron . . . . .	2000	2000 — 2400
Kohlensaurer Kalk . . . . .	2000	2000 — 2000
Kohle . . . . .	1000	1060 — 1050.

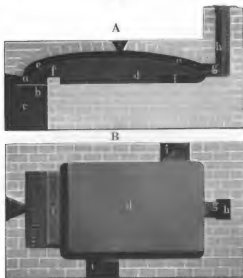
Die Beschickung *a* wird für eine hochgrädige Soda, *b* hingegen für ordinäre Soda für die Bleichereien benutzt; das zu letzterer verwendete Glaubersalz enthält noch viele fremde Bestandtheile, namentlich Kochsalz, weshalb davon entsprechend mehr genommen wird. Doch sind die Mischungsverhältnisse fast in allen Fabriken und selbst in diesen zu verschiedenen Zeiten verschieden; durch Vermehrung des Kalks und der Kohle wird die Causticität der Rohen-Soda vermehrt und die Auflösung derselben erleichtert. Je nachdem daher das Bedürfniss der Consumenten mehr nach der einen oder anderen Sorte von Soda neigt, sind auch die Fabriken gezwungen in dieser Richtung verschieden zu arbeiten.

Wie man sieht, hat die Praxis das von der Theorie verlangte Verhältniss bald erkannt.

Aus den Betrachtungen, die sich an Unger's Untersuchungen knüpfen, geht noch weiter hervor, dass ausser von den Rohmaterialien und deren Mengeverhältniss der Erfolg der Fabrikation noch von der Temperatur, sowie von der Natur der Verbrennungsgase abhängig ist, welche wiederum wesentlich durch die Construction der Oefen bedingt sind.

Leblanc und Dizé wandten zuerst kleine rechtwinklige Flammöfen an, die jedoch am unvollkommensten dieser Aufgabe genügen konnten, indem sie weder eine hinreichende Steigerung der Temperatur noch eine gleichmässige Vertheilung der Wärme gestatten. Fig. 3 zeigt einen solchen Ofen. *a* ist die Feurung, *b* der Rost derselben, *c* der Aschenfall, welcher gewöhnlich unter der Sohle des Fabrikraumes liegt.

Fig. 3.



Der Feuer-  
raum, welcher beinahe die ganze Breite des Heerdes hat, ist durch die Feuerbrücke *f* von dem Heerde *d* getrennt. Dieser so wie das Gewölbe *e* des Ofens müssen aus guten feuerfesten Steinen construiert sein. *g* ist der Canal, welcher die Verbrennungsproducte zu dem Schornstein *h* führt, letzterer muss behufs des nöthigen Zuges wenigstens 30 bis 40 Fuss Höhe haben, und mit einem Register oder einer Deckplatte zur Regulirung des Zuges versehen sein.

*i* sind die Arbeitsöffnungen, durch welche die schmelzende Masse umgearbeitet und nach vollendeter Zersetzung ausgezogen wird. Nachdem man die Nachtheile der viereckigen Form erkannt hatte, construirte Payen Oefen mit elliptischem Heerde, denen später Clement und Desormes sehr grosse Dimensionen gaben. Wurde hierdurch auch wesentlich an Arbeitskraft und namentlich an Brennmaterial gespart, so ist man doch in neuester Zeit wieder mehr zu kleineren Oefen zurückgekehrt, da man fand, dass der Process in denselben viel vollkommener durchführbar sei. Folgende Tabelle giebt die Resultate, die durch Oefen von verschiedenen Dimensionen erhalten wurden <sup>1)</sup>:

	Länge	Breite	Oberfläche	Beschickung		Zahl der Operationen in 24 Stunden	Tägliche Production	Gehalt d. Soda an kohlens. Natron
	der Heerdsohle in Metern			auf 1 □ Meter	auf den Ofen			
Rechtwinkliger Ofen v. Leblanc u. Dizé	2	1,5	3	130	390	5	1950	26 bis 30
Elliptische Oefen von Payen.	3	2	5	125	725	6	4350	32 „ 55
„ „ von Darcet	3,25	2,66	7	65	455	12	5244	33 „ 36
„ „ von Clement	6	2	11	136	1496	6	8976	38 „ 40
und Desormes	9	3	24	136	3264	6	19584	

Da die abgehende Wärme der Sodaöfen nicht unbeträchtlich ist, so hat man sie früher zur Darstellung des Glaubersalzes in der Art benutzt, dass man den Sulfatofen mit dem Sodaofen verband. Fig. 4

Fig. 4.

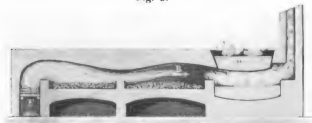


zeigt eine solche Einrichtung im Durchschnitt. Die Flamme durchzieht aus dem Feuerraume *A* den Sodaofen *B* und tritt der Feuerbrücke gegenüber durch fünf bis sechs Züge in den Glaubersalzofen *C*, welcher entweder nur aus dichten harten kieseligen Sandsteinen gebildet ist oder auch Bleipfannen enthält, die durch die sonst verlorene Wärme erhitzt werden. Bei dieser Construction mischen sich die sämtlichen Verbrennungsgase und dampfförmigen Zersetzungsproducte des Sodaofens mit der Salzsäure des Glaubersalzofens, die dann entweder uncondensirt mit durch den Schornstein entweicht, oder in Kolksschächten verdichtet

<sup>1)</sup> Aus Payen's Gewerbs-Chemie, von Febling. Stuttgart 1850.

werden muss, was, wie früher mitgetheilt, in diesem Fall aber nie ohne grossen Verlust an Salzsäure geschehen kann. Man zieht es daher vor, die abgehende Wärme des eigentlichen Sodaofens für diesen Process noch weiter dadurch auszunützen, dass man dem Ofen eine grössere Längserstreckung giebt und ihn entweder durch eine niedere zweite Brücke der Quere nach in zwei gleich grosse Abtheilungen trennt oder diese Trennung auch nur dadurch bewirkt, dass man die hintere Hälfte um eine Steindicke erhöht. Der erste Raum ist in dem einen wie in dem anderen Falle der Sodaschmelzofen, während der zweite als Vorwärmofen dient. Hierdurch wird ausser an Brennmaterial wesentlich an Zeit gespart, indem nach dem Ausziehen der fertigen Schmelze aus dem Ofen das bis zum Glühen vorgewärmte Gemenge in der ersten Abtheilung sofort zum Schmelzen kommt. Auch die aus dem Vorwärmofen abziehende Wärme macht man gegenwärtig noch dadurch nutzbar, dass man noch eine dritte Abtheilung dem Ofen anfügt, welcher aus zwei Pfannen gebildet wird, von denen die eine die Sohle des Heerdes bildet, so dass die heisse Ofenluft über derselben hinzieht, während die Bodenfläche der anderen die Decke oder das Gewölbe dieser Ofenabtheilung bildet. Beide dienen zum Abdampfen der Sodalaugen, und zwar die untere, da deren Inhalt direct mit den Ofengasen in Berührung kommt, wodurch stets noch etwas Flugasche hier abgesetzt wird, zur Concentrirung der Rohlaugen und Mutterlaugen, dagegen die obere zum Abdampfen der reineren Laugen. Fig. 5 zeigt einen derartigen dreifach combinirten Ofen ebenfalls im Durchschnitt.

Fig. 5.



Die rohe Soda, wie sie der Schmelzprocess liefert, durch den man im Durchschnitt aus 100 Thln. Glaubersalz 160 Thle Schmelze ausbringt, enthält, wie obige Analyse zeigt, höchstens 40 Proc. kohlen-saures Natron, welches darin mit so mannigfachen Verbindungen gemengt ist, dass sie als solche nur in seltenen Fällen direct eine Verwendung findet.

Sodalaugerei. Die Reinigung der rohen Soda bezweckt daher die Abscheidung des kohlen-sauren Natrons aus der Sodaschmelze, welche durch Auslaugen und darauf folgendes Eindampfen ausgeführt wird.

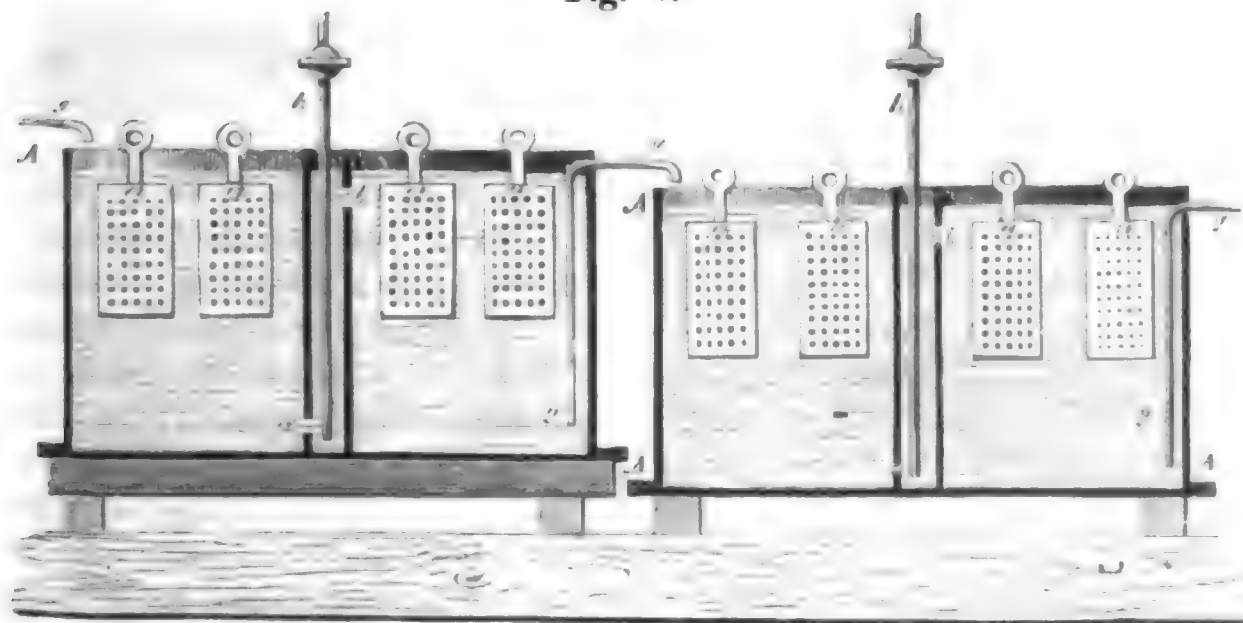
Zu diesem Zweck wird die cubische Masse, in welcher die rohe Soda beim Ausziehen aus dem Ofen geformt war, nach dem vollständigen Erkalten zunächst mit Fäusteln zerschlagen und hierauf zuweilen mit Wasser besprengt. Hierdurch zerfällt die ganze Masse unter Erwärmung zu einem gröblichen Grus, indem sich der in der ganzen Masse vorhandene und zum Theil noch als Stückchen eingemengte ge-brannte Kalk löst und aufquillt. Man muss aber mit dem Wasser-

zusatz vorsichtig sein, weil sonst die Erhitzung so zunehmen kann, dass sie von dem grössten Nachtheil für das Gemenge wird, weshalb häufig das Besprengen mit Wasser auch ganz unterbleibt. Ist die zerfallene Soda noch zu grob und fest, so wird sie vor dem Auslaugen noch mechanisch zerkleinert, wozu man sich dann entweder der Quetschwalzen oder der stehenden laufenden Mühlsteine (s. Fig. 36 im Art. Schiesspulver, Bd. VII, S. 319), welche auch zur Zerkleinerung des Kalksteins in den Sodafabriken üblich sind, bedienen muss.

Die so vorbereitete rohe Soda wird nun der Laugerei übergeben. Dieser liegt die doppelte Aufgabe ob, auf der einen Seite eine möglichst Erschöpfung der rohen Soda an kohlelsaurem Natron zu erwirken, dagegen auf der anderen gleich eine möglichst gesättigte Lösung zu erhalten, d. h. die Auslaugung mit der verhältnissmässig geringsten Menge Wasser auszuführen. Beide Aufgaben hat man hier, wie bei anderen ähnlichen Fabrikationen, durch folgende sinnreiche Einrichtung und Anordnung des Auslaugeapparats gelöst.

Die rohe Soda wird in viereckige eiserne Seihkästen von ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Meter Höhe, 1 Meter Breite und  $\frac{1}{2}$  Meter Tiefe, deren sämtliche Wandungen durchlöchert sind, gefüllt. An jeder der beiden schmalen Seitenwände dieser Kästen sind  $\frac{1}{2}$  Meter lange Laschen angenietet. Diese ragen über den Kasten empor und haben am oberen Ende ein rundes Loch, durch das zum Transport dieser Kästen Stangen gesteckt werden können. Die so gefüllten Kästen werden nun in die ebenfalls von starkem Eisenblech construirten, mit  $40^{\circ}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ . warmem Wasser gefüllten Auslaugekästen gehängt, indem man die durch die Laschen gesteckten Stangen auf den Rand der eisernen Kästen auflegt. Diese Kästen sind von doppelter Höhe als die Seihgefässe, so dass letztere höchstens bis zu  $\frac{2}{3}$  der Tiefe der Laugekästen in diese hinabreichen. Hierdurch wird das Ausziehen sehr beschleunigt, indem das Wasser, sobald es sich mit den löslichen Salzen beladen hat, als specifisch schwerere Lauge herabsinkt und sofort durch frisches Wasser ersetzt wird, wodurch so lange eine fortwährende Circulation in der Lauge erhalten wird, bis entweder der Inhalt der Seihen erschöpft oder die Lauge vollständig gesättigt ist. Beide Punkte werden durch die Art der Aufstellung der verschiedenen Auslaugekästen erreicht. Fig. 6 zeigt zunächst ein System zwei solcher Kästen A A

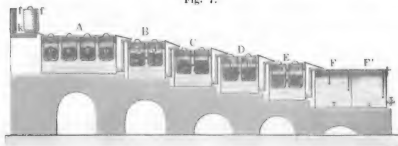
Fig. 6.



mit den eingehängten Seihen *nn*. Jeder der beiden Kästen ist hier in der Mitte durch eine doppelte Scheidewand gewissermaassen in zwei Kästen getheilt, die nur durch die Oeffnungen *a* und *b* mit einander communiciren. Zwischen diesen Scheidewänden führen die Dampfrohre *h* bis nahe an den Boden der Kästen und endigen hier in eine horizontale Röhre von der Breite des Kastens. Aus dieser wird durch kleine Oeffnungen in derselben ein Dampfstrom zur ersten Erwärmung der Auslaugeflüssigkeit, sowie zur Erhaltung einer constanten Temperatur von  $45^{\circ}\text{C}$ . eingeleitet.

Sobald in der letzten Abtheilung die Lauge ihre Wirkung ziemlich vollständig auf die eingehängte rohe Soda beendet hat, was in Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stunde in der Regel der Fall ist, so translocirt man die Seihkästen in die nächst vorhergehende Abtheilung, während man sofort in die letzte frische Soda einhängt. Ist nach gleichem Zeitraum in der zweiten Abtheilung die Soda noch weiter als in der letzten erschöpft, so bringt man sie in den nächst folgenden um einige Zoll höher gelegenen Kasten, welcher mit dem untern durch das heberförmige Rohr *g* communicirt. In dieser Weise wird unter halbstündigem Wechseln bis zur vollständigen Erschöpfung der rohen Soda fortgefahren. Zu diesem Zwecke sind in der Regel 12 bis 14 solcher terrassenförmig über einander gestellten Auslauekästen erforderlich. Fig. 7 zeigt ein solches System im Zusammenhange, in der wegen Mangel an Raum hier nur 5 Laugekästen *A B C D E* angegeben sind. In *E* kommen die frisch gefüllten Seihen, passiren dann nach und nach *DCB*, bis sie endlich nach zwölfmaligem Umwechaeln in *A* anlangen. *A* ist doppelt so gross als die übrigen und von Gusseisen gefertigt. So oft als gewechselt wird, lässt man nach *A* ein doppeltes Volumen Wasser fliessen, als das der unten eingehängten Soda beträgt, während man die aus *A* zu entfernenden Seihkästen *ff* behufs des Abtropfens auf das

Fig. 7.



Gestell *k* setzt, von dem die letzten Anthelle verdünnter Lauge ebenfalls nach *A* abfliessen. Durch diesen Zufluss von reinem Wasser wird die entsprechende Menge der am Boden ruhenden concentrirten Lauge durch die Verbindungsrohre in den nächst tiefer liegenden Kasten abgeleitet. Aus *E* fliesst die nunmehr fast concentrirte Lauge in die Sammel- und Klärkästen *F*, deren gewöhnlich sechs vorhanden sind und die durch weite Röhren mit einander in Verbindung stehen.

Nach Dürre ziehen mehrere neuere Fabriken folgende Einrichtung des Auslaueapparats dem eben beschriebenen vor. Es stehen vier schmiede- oder gusseiserne Kästen von ungefähr 5 Fuss Länge, 5 Fuss Breite und  $2\frac{1}{2}$  Fuss Tiefe terrassenförmig übereinander. Von der

zu faustgrossen Stücken zerschlagenen rohen Soda kommen in jeden Kasten 1000 Pfund mit dem nöthigen Wasser. Die Auslaugung erfolgt in 12 Stunden, während welcher Zeit die Soda viermal translocirt wird, und zwar nach jedesmal drei Stunden in den nächst höher gelegenen Laugekasten, so dass der Rückstand nach 12 Stunden als erschöpft aus dem obersten Kasten ausgeworfen wird. Durch diese Translocation der ganzen Masse soll nämlich der Nachtheil, dass nach der anderen Methode stets sich einzelne Theile durch Zusammenklumpen dem Auslaugen entziehen, vollständig vorgebeugt sein und ein durchaus gleichmässig erschöpfter Rückstand erhalten werden. Die beiden obersten Kasten werden kalt ausgelaugt. Der dritte bei etwa  $44^{\circ}\text{C.}$ , der vierte bei  $56^{\circ}\text{C.}$  Die Flüssigkeit des oberen Kastens gelangt ohne Weiteres in den nächst folgenden, aus diesem behufs der Erwärmung in eine Cisterne, wo sie durch Dampf auf die angeführte Temperatur gebracht wird, und fliesst erst dann in den dritten Kasten; zwischen diesem und dem vierten ist gleichfalls ein Gefäss eingeschaltet, in dem die Lauge auf ihrem Wege zu diesem letzten Kasten auf  $56^{\circ}\text{C.}$  erwärmt wird. Während nun in dem obersten Kasten alle drei Stunden Wasser nachgegeben wird, fliesst aus dem untersten die Lauge in den für die weitere Verarbeitung geeignetsten Concentrationsgrad von  $24^{\circ}\text{B.}$  in ein grösseres Reservoir ab. Vier Reihen solcher Kästen bilden mit den zugehörigen Cisternen ein System. Die Rückstände sollen nach dieser Methode höchstens 0,5 Proc. kohlensaures Natron enthalten. Auch soll hierbei wesentlich an Arbeitskraft gespart werden, denn während das früher beschriebene Verfahren zwei Mann zu seiner Wartung bedarf, soll dieses System, nach Dürre, von einem Mann versehen werden können. Uebrigens ist die Temperatur mit der man in den verschiedenen Fabriken auslaugt sehr wechselnd und hängt das ganz von der Mischung der rohen Soda ab. Einige Fabrikanten geben daher schon in den hinteren Kasten warmes Wasser, während bei den gewöhnlichen Verhältnissen die meisten hier kaltes aufgeben. Als Regel gilt hierbei, dass, je kaustischer die Soda geschmolzen ist, je vorsichtiger muss man beim Auslaugen mit dem Erwärmen sein.

Die von der Lauge abfliessenden Rohlaugen enthalten stets eine nicht unbeträchtliche Quantität basisches Schwefelcalcium suspendirt, welches bei sofortigem Abdampfen das weitere Product sehr verunreinigen würde, denn die Soda fällt um so besser und weisser aus, je vollständiger die Lauge geklärt war. Um dies möglichst zu unterstützen, wird sie in den meisten Fabriken aus dem erwähnten Reservoir mittelst Pumpen in grosse eiserne Klärkasten gehoben, die zweckmässig höher als die Pfannen liegen, um nach diesen später die Lauge direct abfliessen lassen zu können. Da die Unreinigkeiten sich in der Wärme schneller absetzen und durch Erkalten die Concentration der Lauge, betreffs ihres Sättigungspunktes, rasch zunimmt, so ist Sorge zu tragen, dass die Laugen so langsam als möglich abkühlen oder dass durch Dampfrohren, welche, wie in Fig. 6 auf Seite 23 zwischen die doppelten Wandungen gelegt sind, stets leicht die erforderliche Temperatur erhalten werden kann. Immer wird es aber besser sein durch schlechte Wärmeleitung einer Abkühlung vorzubeugen, als durch locale Erwärmung den Verlust an Wärme auszugleichen, indem letztere stets eine Strömung in der ganzen Flüssigkeit hervorruft, die dem Klären entgegenwirkt.



Viele Fabriken nehmen mit der Lauge auch noch eine weitere chemische Reinigung vor, indem sie sowohl das kaustische Natron als auch den Rest von Schwefelnatrium durch einen Strom von Kohlensäure in kohlensaures Natron umwandeln. Zu diesem Zweck führen sie die Lauge auf einen aus Eisenblech construirten eisernen Thurm von etwa 6 Fuss Durchmesser bei 20 bis 30 Fuss Höhe. Auf demselben befindet sich zur Aufnahme der Lauge ein kleines Bassin aus dem die Lauge entweder als ein feiner Regen durch einen aufsteigenden Kohlensäurestrom, der durch Verbrennen von Kohks erzeugt wird, oder statt dessen durch die abgekühlte und von aller Flugasche befreite Feuerluft der Sodacalciniröfen herabfällt. Oder man lässt die Lauge zu einer recht grossen Oberflächenvertheilung über Kohkstücke fliessen, mit denen der Thurm angefüllt ist; oder es sind im Inneren des Thurmes in geringen Abständen von einander horizontale eiserne Scheidewände angebracht, in denen abwechselnd rechts und links auf beiden Seiten Abflussöffnungen angebracht sind, so dass die oben aufgebene Lauge sich auf einem langen Wege in dünnen Schichten der aufsteigenden Kohlensäure entgegengesetzt bewegt.

Uebt die Kohlensäure hierbei auch ganz unzweifelhaft den doppelten Vortheil aus, dass einmal das kaustische Natron, welches meistens nur als kohlensaures von den Consumenten bezahlt wird, in solches überführt, und zweitens dass ein Theil des Schwefelnatriums zersetzt wird und sich also ebenfalls in kohlensaures Natron umwandelt, so wird doch auch, wie Dürre bemerkt, ein Theil des Schwefelnatriums durch den Ueberschuss von Luft in dieser unreinen Kohlensäure zu unterschwefligsaurem Natron oxydirt, welches keine weitere Zerlegung durch die Kohlensäure erfährt. Enthält die Sodalauge grössere Mengen von Schwefelnatrium, so kann dieses am besten durch doppelt-kohlensaures Natron beseitigt werden, und es würde dies, wie A. Rose bemerkt, gewiss viel häufiger zu diesem Zweck Anwendung finden, wenn nicht täglich die kaustische Soda gesuchter würde. Dies ist denn auch der Grund, dass die kaum aufgetauchten Thürme zur Kohlensäuerung der Lauge allmählig wieder aus den Fabriken verschwinden.

**Sodasalz.** Die vollständig abgeklärte Lauge wird nun, je nachdem eine reinere oder unreinere Soda fabricirt werden soll, entweder in einem Pfannensystem oder auf der Sohle eines eigenen Flammofens eingedampft.

Die Pfannen sind aus Eisen, oder auch wohl aus Blei, oder aus Eisen und mit Blei ausgekleidet. Sie haben Gestalt und Grösse der Siedepfannen unserer deutschen Salinen und stehen gewöhnlich terrassenförmig über einander. Nur die untere wird direct geheizt, die obere dagegen nur durch die abziehende Wärme der Feuerluft von der anderen erwärmt. Es ist dieses schon deshalb nöthig, dass nicht schon in der oberen Pfanne durch Erkalten Soda auskrystallisirt, indem die bei 50°C. gewonnene Rohlauge in der Regel schon so concentrirt ist, dass sie für die gewöhnliche Temperatur übersättigt ist. Heisses Wasser löst nämlich mehr als ein gleiches Gewicht krystallisirtes kohlensaures Natron, während kaltes etwa nur die Hälfte hiervon zu lösen vermag (vergl. Kohlensaures Natron, Bd. IV, S. 500). In der mittelsten Pfanne scheidet sich sehr bald durch die fortschreitende Concentration einfach-gewässertes kohlensaures Natron ( $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{HO}$ ) in Form kleiner Krystalle aus, dieses wird aus der Pfanne herausgezogen, in einen über

der Pfaune befindlichen grossen hölzernen mit Blei ausgekleideten Trichter abtropfen gelassen, und in Oefen oder auf eisernen Platten getrocknet, wodurch wasserfreie Soda erhalten wird. Mit dem Soggen des einfach gewässerten kohlensauren Natrons fährt man so lange fort, bis die fremden Salze in der Mutterlauge so überhand nehmen, dass solche ebenfalls zur Ausscheidung kommen, und die erhaltene Soda zu sehr verunreinigen. Die ersten Portionen des niederfallenden kohlensauren Natrons sind weniger rein als die folgenden, indem mit dieser ersten Ausscheidung alle mechanische Verunreinigung der Lauge zur Präcipitation gelangt.

Die Mutterlaugen, in denen das Schwefelnatrium, sowie das aus diesem während des Abdampfens entstandene unterschwefligsaure Natron, sowie das durch die Einwirkung des Aetzkalks beim Auslaugen gebildete Natronhydrat, als auch eine nicht unbedeutende Menge unzersetztes Kochsalz und Glaubersalz enthalten ist, wird gesammelt und durch einen eigenen Process zu gute gemacht. Mohr<sup>1)</sup> analysirte eine solche Sodarohlauge aus dem Klärkessel der Fabrik Rhenania bei Aachen. Specif. Gewicht = 1,252. 1 Liter lieferte 311 Grm. festen Rückstand, welcher in 100 enthielt:

Kohlensaures Natron . . .	95,112
Kochsalz . . . . .	2,154
Schwefelsaures Natron . . .	0,913
Unterschwefligsaures Natron	1,207
Schwefelnatrium . . . . .	0,547.

Das in der Rohlauge enthalten gewesene Aetznatron war während des Abdampfens in kohlensaures übergegangen.

Die Mutterlauge wird auf der Sohle eines Flammenofens unter Zusatz von Kohlenstaub und Sägespänen oder sonstigen wasserstoffhaltigen organischen Materien unter fortwährendem Umrühren calcinirt. Hierdurch wird das Glaubersalz zu Schwefelnatrium desoxydirt, und dieses wahrscheinlich durch die Einwirkung des sich in reichlicher Menge entwickelnden Wasserstoffs und der gleichzeitigen Mitwirkung der Kohlensäure zu kohlensaurem Natron zersetzt. Auch dürfte durch die Einwirkung des Aetznatrons auf die organischen Materien oxalsaures Natron entstehen, welches später ebenfalls in kohlensaures Natron umgewandelt wird.

Da wo es nicht in der Absicht der Fabrikation liegt, eine hochgradige Soda, sondern mit den möglichst geringen Kosten ein calcinirtes weisses Sodasalz zu liefern, bewirkt man die Eindampfung der Rohlauge in einem Flammenofen, indem man die Verdunstung direct durch den glühenden Gasstrom der Feuerluft bewirkt. Da hierbei die Verdunstung unter den günstigsten Verhältnissen von der Oberfläche aus stattfindet, und die über die Flüssigkeit streichende glühende Feuerluft ein sehr hohes Absorptionsvermögen für den Wasserdampf hat, sowie auch die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft fortwährend über der Flüssigkeit durch neue trockene ersetzt wird, so erfolgt die Verdampfung hierbei in sehr kurzer Zeit und unter wesentlicher Ersparung von Brennmaterial. Fig. 8 (s. f. S.) zeigt im verticalen Durchschnitt theilweise die Einrichtung eines solchen Abdampfflammofens. U ist

<sup>1)</sup> Mohr, Lehrbuch der chem. analyt. Titrimethode. Braunschweig, 1859. 2. Abtheil. S. 148.



die Feuerung, die mit einem wenig Flugasche gebenden Brennmaterial wie Kohls, oder am besten mit den brennbaren Gasen einer Generator-

Fig. 8.



feuerung gespeist wird. Sohle und Gewölbe des Ofens werden aus guten feuerfesten Thonsteinen gebildet, und erstere dadurch vor dem Angriff der Lauge geschützt, dass man auf die vertiefte Sohle eine dicke Lage Soda fest- einstampft, so dass der eigentliche Heerd *T* des Ofens, der freilich hier mehr eine Pfanne

vorstellt, aus wasserfreier halb geschmolzener Soda besteht. Sobald der Ofen bis zu schwacher Rothglühhitze angewärmt ist, lässt man die in der Pfanne *Q* durch die abgehende Wärme des Ofens möglichst concentrirte Lauge mittelst eines Hahns bei *R* durch ein gusseisernes Rohr in den Heerdraum fließen. Hier schäumt die Masse stark auf, trocknet aber rasch ein und hinterlässt, durch fortwährendes Umrühren begünstigt, die wasserfreie Soda als eine gröbliche pulverige Masse. Ist dieselbe noch grau von eingemengter organischer Materie, so steigert man vor dem Ausziehen derselben aus dem Ofen die Temperatur bis zur beginnenden Rothglühhitze, wodurch die Soda sich vollkommen weiss brennt, indem die organischen Substanzen zerstört werden und das Schwefelnatrium oxydirt wird. Hierauf wird sie noch glühend aus dem Ofen in eiserne Kästen geschafft, aus denen sie nach dem Erkalten sofort zur Verpackung gelangt.

Nach keinem der beschriebenen Verfahren wird so reine Soda erhalten, wie sie von einzelnen Gewerben verlangt wird. Zur Bereitung dieser ist es nothwendig, die leichte Krystallisirbarkeit des kohlensauren Natrons in wasserhaltigem Zustande zu Hülfe zu nehmen. Zu diesem Zwecke löst man das beim Soggen der Rohlauge erhaltene einfach gewässerte kohlensaure Natron oder auch die calcinirte Soda in warmem Wasser auf, lässt den Rückstand zu Boden sinken und setzt der Lösung  $\frac{1}{1000}$  Kalk zu, welcher sofort eine Trübung der ganzen Flüssigkeit bewirkt, indem er in kohlensauren Kalk umgewandelt wird und in dieser Form sich schnell in der warmen Flüssigkeit absetzt, wodurch er dieselbe vollkommen klärt. Sobald die heisse Lauge durch Abdampfen  $25^{\circ}$  B. erlangt hat, füllt man sie in längliche trogförmige eiserne Krystallisirkästen von  $1\frac{1}{2}$  Meter Länge, gleicher oder etwas geringerer Breite bei nur 30 Centimeter Tiefe. Man nimmt die Gefässe oft von Gusseisen, besser von Schmiedeeisen, weil die letzteren nicht so leicht zerspringen, wegen des geringeren Gewichtes rascher abkühlen, und weniger kosten. Nach 24 Stunden sind der Boden und die Seitenwände mit einer dicken festen Kruste grosser Krystalle von krystallisirtem kohlensaurem Natron ( $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$ ) überkleidet. Oft hängt man auch noch Roste von Eisenstäben in die Lauge, damit sich auch dort Krystalle abscheiden. Die Mutterlauge giesst man aus, spült die Oberfläche der Krystalle mit Wasser ab, lässt sie abtropfen und löst sie als eine grosse Krystalldruse durch Aufstossen der Krystallisirbecken von den Wänden los. Um den Krystallen ihr glänzendes schönes Ansehen für den Handel möglichst zu erhalten, muss

die sogenannte krystallisirte Soda wegen ihrer leichten Verwitterbarkeit, wodurch sie auf der Oberfläche mehlig wird, nach dem Abtrocknen an der Luft verschlossen verpackt werden. Für viele Industriezweige, welche sich auf Anwendung der Soda basiren, würde es in Hinsicht der Reinheit von Vorthail sein, alle Soda als krystallisirte in den Handel zu bringen, doch spricht hiergegen der enorme Krystallisationswassergehalt des kohlensauren Natrons von über 60 Proc., der die Transportkosten unnöthig erhöhen würde.

Ein Gehalt der Soda an Schwefelnatrium ist für einzelne Anwendungen höchst nachtheilig, weshalb man wohl auch den Rohlaugen gleich beim Eindampfen überhaupt etwas Sägemehl zusetzt, um das Schwefelnatrium sicherer zu beseitigen, wodurch zwar die ganze Soda vorübergehend braun gefärbt wird, was sich aber beim Calciniren wieder verliert. Nach Ward sollen die letzten Antheile des Schwefelnatriums am besten durch einen Zusatz von 3 bis 7 Proc. der trockenen Salzmasse an fein gepulverter Magnesia beseitigt werden können. Es soll diese die Masse im Calcinirofen (*carbonating furnace*) porös erhalten, wodurch die Umwandlung des Schwefelnatriums in kohlensaures und schwefelsaures Natron erleichtert wird. Zur Abscheidung der Magnesia wird die Masse später ausgelaugt, wobei sie als solche wieder zurückbleibt und nach dem Auswaschen später zu gleichem Zwecke brauchbar ist. Habich <sup>1)</sup> empfiehlt zu gleichem Zweck, die Sodalaugen möglichst frisch, ehe sich aus dem Schwefelnatrium unterschwefligsaures Natron gebildet, mit fein gemahlenem reinen Spatheisenstein zu behandeln, wobei sich das Schwefelnatrium mit dem kohlensauren Eisenoxydul zu kohlensaurem Natron und Schwefeleisen umsetze.

Aus den an Schwefelnatrium reichen Mutterlaugen stellt man jetzt in den meisten Fabriken eine unreine Soda dar, die auch unter dem Namen Aetznatron in den Handel kommt. Dieselbe wird durch Eindampfen der Laugen in grossen eisernen Kesseln von 4 bis 8 Fuss Durchmesser, so weit concentrirt, dass sich die meisten fremden Salze ausscheiden, die durch ein Krücken mit einem eisernen Schaumlöffel so lange beseitigt werden, als noch kein kohlensaures Natron zur Ausscheidung kommt. Um jedoch in diesem Punkt sicher zu gehen und für die ganze Arbeit einen Anhalt zu haben, informirt man sich zuvor durch eine Probe im Kleinen über den Alkaligehalt der zu verarbeitenden Lauge. Hierzu dampft man ein abgemessenes Volumen derselben in einer Schale von Silber oder Platin ein, schmilzt den Rückstand, löst diesen wieder auf und bestimmt auf alkalimetrischem Wege den Gehalt an Natron.

Während des Einkochens der Lauge wird diese nach und nach in Folge des sich mehr und mehr anhäufenden Schwefelnatriums und der Schwefelcyanverbindungen dunkelroth. Die Menge des ersteren dieser Salze wird bei fortschreitender Concentration und damit erhöhter Temperatur der siedenden Lauge dadurch rasch vermehrt, dass sich das bei der langen Einwirkung der Luft auf die Rohlauge aus dem Schwefelnatrium gebildete unterschwefligsaure Natron jetzt wieder in schwefelsaures Natron und Mehrfach-Schwefelnatrium zerlegt.

Sobald die Lauge fast alles Wasser verloren hat, beginnt sie an den Rändern eine feste Masse abzusetzen, die bei genügender Tempe-

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXL, S. 370.

ratur der Kesselwände schmilzt. Bei diesem Zeitpunkt setzt man dem Rückstande im Kessel zur gänzlichen Zerstörung der Schwefelecyanverbindungen sowie der noch beigemengten organischen Materien 2 bis 3 Proc. Natron-Salpeter zu und dampft zur Trockne. Hierbei entwickeln sich vom Beginnen des Dickwerdens der Masse bis zur Beendigung des Processes reichliche Mengen von Ammoniak. Nachdem die kaustische Soda geschmolzen ist, erhitzt man sie noch kurze Zeit so, dass sie ruhig fliesst, worauf man sie mittelst einer eisernen Kelle in eiserne Formen von 3 Fuss Länge, 2 Fuss Breite und 2 Zoll Tiefe giesst. Die erkaltete Soda muss weiss sein und ein deutliches krystallinisches Gefüge zeigen.

F. Muspratt und Danson<sup>1)</sup> haben die verschiedenen Producte der Sodafabrikation analysirt und hierbei die in nachfolgender Tabelle mitgetheilten Resultate erhalten. Sie unterscheiden: *A* Sodasalz (calcinirte Soda) für Seifensieder, *B* dasselbe für Spiegelfabriken, *C* rohe Soda, *D* Rückstand vom Auslaugen der Soda, frisch, *E* denselben sechs Wochen alt, *F* Glaubersalz zu *A*, *B* und *C*.

Bestandtheile.	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Kohlensaures Natron . . . . .	77,08	78,55	28,89	—	—	—
Schwefelsaures Natron . . . . .	5,11	1,70	0,82	—	—	95,94
Kieselsaures Natron . . . . .	2,40	0,25	—	—	—	—
Natronhydrat . . . . .	4,88	4,15	8,27	—	—	—
Schwefelnatrium . . . . .	0,63	—	0,40	1,44	2,87	—
Chlornatrium . . . . .	7,13	5,62	3,07	—	—	—
Kohlensaures Kali . . . . .	0,20	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	—	—	—	2,53	4,59	0,57
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0,32	0,33	14,22	42,20	23,42	—
Kalkhydrat . . . . .	—	—	9,24	8,72	12,08	—
Einfach-Schwefelcalcium . . . . .	0,20	—	25,86	25,79	36,70	—
Zweifach- „ „ . . . . .	—	—	—	5,97	0,62	—
Schwefelsaure Magnesia . . . . .	—	—	—	—	—	0,14
Kieselsäure „ . . . . .	—	—	2,03	3,63	1,78	—
Eisenoxyd . . . . .	0,32	0,27	—	—	—	0,29
Eisenchlorid . . . . .	—	—	—	—	—	1,36
Phosphorsaure Erden mit Eisen- oxyd und Thonerde . . . . .	—	—	6,23	8,91	7,40	—
Wasser . . . . .	1,06	8,65	0,99	1,73	10,59	1,31
Freie Säure . . . . .	—	—	—	—	—	
Kohle und Sand . . . . .	0,66	0,48	—	—	—	0,40
Summa	99,99	100,00	100,02	99,92	100,00	100,01

Da der wässerige Auszug aus verwittertem Sodarückstand beim Abdampfen bekanntlich eine farblose Krystallmasse bildet, welche beim Erhitzen viel schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel entwickelt, so muss es auffallen, dass unter *E* die schweflige Säure gar nicht erwähnt ist, während die Analyse doch nach den Summen der gefundenen Bestandtheile sehr genau ausgeführt erscheint.

<sup>1)</sup> Chem. Sc. Qu. J. II, 216.

**Neuere Vorschläge zur Sodafabrikation.** Nach dem ausführlich betrachteten Verfahren Leblanc's geht mithin der ganze Schwefelgehalt des Glaubersalzes während der Fabrikation der Soda eine unlösliche Kalkverbindung ein, die aber bis jetzt, so viel die Technik sich auch bemüht hat, ihr eine ausgedehntere Anwendung zu verschaffen oder den Schwefel daraus irgendwie mit Vortheil wieder nutzbar zu machen, für die meisten Fabriken geradezu ein höchst lästiger und ganz werthloser Ballast ist. Die Fabriken bedürfen zu ihrer Beseitigung eines grossen Areals, da jeder Centner roher Soda im Durchschnitt 60 Pfund Rückstand liefert, wodurch sich derselbe bald zu ungeheuren Massen anhäuft, wozu noch der Umstand kommt, dass er nicht auf grossen Halden aufgethürmt werden darf, indem er sich an der feuchten Luft oxydirt, hierbei in den oberen Schichten reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, während er sich im Inneren der Haufen bis zur Entzündung erhitzt, wobei dann eine grosse Menge schwefliger Säure gebildet wird, die durch Zersetzung mit dem Schwefelwasserstoff in den oberen Schichten zur Ausscheidung von Schwefel Veranlassung giebt. Wie viel Schwefel hierbei entweicht, geht daraus hervor, dass die neueren Massen bis zu 30 Proc. Schwefel enthalten, während man in alten 10 bis 15 Proc. fand. Breitet man die Rückstände in dünnen Schichten aus, so zersetzen sie sich rasch und erhärten später beträchtlich, weshalb man sie auch hier und da nass in Formen schlägt und zu einer Art Luftsteine erhärten lässt. Auch hat man angefangen, den Rückstand in Röstofen zu brennen um das Schwefelcalcium in Gyps umzuwandeln und diesen als Düngegyps zu verwenden. Von besonderer Wichtigkeit ist in Hinsicht der Benutzung dieser Sodarückstände der Vorschlag von W. Aspdin, dieselben zur Darstellung von Cement zu benutzen<sup>1)</sup>. Demselben ist es gelungen, aus ausgelaugtem Sodarückstande, dem mittelst einer Thonknete - Maschine der siebente Theil seines anfänglichen Gewichts Thon eingemischt war, durch Trocknen und starkes Brennen einen guten Cement zu erhalten. Bromeis hat in gleicher Richtung Versuche angestellt und die Ueberzeugung erlangt, dass der Sodarückstand ein vortreffliches Rohmaterial für die Cementbereitung ist, welcher Umstand in seinem Natrongehalt zu suchen ist. Die daraus dargestellten Cemente haben in ihren chemischen wie physikalischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem so geschätzten Portlandcement, der sich vor allen anderen ebenfalls durch einen namhaften Natrongehalt auszeichnet; nur ist der Sodacement durch einen nicht zu beseitigenden kleinen Gehalt an Gyps etwas heller von Farbe als der Portlandcement. Die besten Resultate lieferten sehr eisenreiche Thone, sogenannter Lehm, aus dem durch Schlämmen der gröbste Sand entfernt war. Die helleren plastischen Thone enthalten zu wenig Eisenoxyd, um die gewünschte grünliche Farbe des Portlandcements zu geben. Auch ist es nöthig, die Bestandtheile so innig als nur möglich zu mischen, weshalb es immer räthlich sein wird, den gemahlten Sodarückstand mit dem Thon durch ein nochmaliges Mahlen und Schlämmen zu mengen. Auf diesem Wege wurde aus einer Mischung von 100 Thln. grauem trockenem Sodarückstand und 30 Thln. geschlämmtem mageren Lehm ein Cement von

<sup>1)</sup> Repert. of Patent-Invent. October 1853; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 238.



vortrefflichen Eigenschaften erhalten, der sich seit 6 Monaten sowohl als hydraulischer Mörtel wie als Luftmörtel bewährt hat.

Eine andere sehr wichtige Anwendung des Rückstandes ist die zu Pisémauern, die ebenso haltbar sein sollen, wie Mauern mit gewöhnlichen Ziegelsteinen; weiter verwendet man ihn zur Herstellung fester Fusswege, als Unterlage bei Chausseen u. s. w.

Ungeachtet also nach dem Verfahren von Leblanc aller Schwefel und die Fabrikationskosten der Schwefelsäure so wie bis jetzt auch vielleicht 10 bis 15 Proc. der entwickelten Salzsäure (in einzelnen Fabriken selbst mehr) ganz verloren gehen, so hat dieses Verfahren sich bis jetzt, ungeachtet der mannigfaltigsten anderweitigen Vorschläge, nicht allein fast unverändert erhalten, sondern eine solche enorme Production von Soda herbeigeführt, dass gegenwärtig in Grossbritannien eine einzige der vielen Sodafabriken, nämlich die erwähnte von Tennant bei Glasgow, täglich weit über 1000 Centner dieses Salzes darstellt.

Diese Fabrikation konnte solche enorme Ausdehnung nur durch den so ausserordentlich niedrigen Preis des Rohschwefels gewinnen.

Man nimmt an, dass gegenwärtig England allein über 2 Million Centner Soda producirt. Ebenso ausgedehnt ist die Sodafabrikation in Belgien, Frankreich, und jetzt auch in Deutschland, wo namentlich seit den letzten 10 Jahren eine Reihe grossartiger Sodafabriken errichtet sind, die freilich selten die günstigen Verhältnisse in Bezug auf wohlfeiles Salz und wohlfeiles Brennmaterial wie die englischen Fabriken haben.

Sowohl der grosse Verlust an Arbeit, Zeit und an Schwefel, als auch die gänzliche Abhängigkeit eines so umfangreichen Industriezweigs von dem Preise eines ausländischen überseeischen in den wenigsten Ländern in genügender Menge sich vorfindenden Minerals, dem Schwefel, haben zu vielen Versuchen und Vorschriften Veranlassung gegeben, die Soda entweder mit gänzlicher Umgehung der Schwefelsäure und des Glaubersalzes direct aus Kochsalz darzustellen, oder diese doch aus anderen billigen inländischen Quellen zu schöpfen, oder auch den Schwefel dabei wieder zu gewinnen, und immer neue Massen Kochsalz mit der einmal in den Kreis der Fabrikation gezogenen Schwefelmenge zersetzen zu können.

Balard appellirt an die unerschöpfliche Menge von schwefelsauren Salzen des Meerwassers. Nach ihm soll man die Mutterlaugen der Salzgärten Frankreichs im Winter mit dem im Sommer gewonnenen Kochsalze sättigen, wodurch bei eintretender Kälte Glaubersalz auskrystallisirt.

Mit grossem Vorthail hat man in letzterer Zeit die schweflige Säure, welche beim Rösten von Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz, Kupferkies u. s. w. auf den Hüttenwerken früher ganz verloren ging, entweder direct zur Darstellung von Schwefelsäure benutzt, oder man lässt dieselbe nach einem Verfahren von Longmaid, oder einem ähnlichen von Broomann<sup>1)</sup> sowie einem noch späteren von Mesdach<sup>2)</sup> auf feuchtes Kochsalz einwirken. Hierbei wird das Wasser zersetzt, Schwefelsäure gebildet, die dann zersetzend auf das Kochsalz einwirkt. Hat jedes dieser Verfahren auch seine Eigenthümlichkeiten, so basiren

<sup>1)</sup> Repert. of Patent-Invent. 1857, Nro. 382; Polyt. Centralbl. 1858. S. 76.

<sup>2)</sup> Génie industriel. Juin 1858, p. 306.

sie sich doch alle drei auf das gleiche Princip der Zersetzung, welches aber keineswegs neu ist, sondern schon zur Zeit der französischen Revolution von dem Wohlfahrtsausschuss im Grossen geprüft wurde<sup>1)</sup>.

In der schon mehrfach erwähnten grossartigen Fabrik von Tennant bei Glasgow gewinnt man, nach O. Krieg<sup>2)</sup>, seit Kurzem einen Theil des zur Sodafabrikation dienen Sulfats als Nebenproduct bei der Chlorkalkfabrikation durch einen eben sowohl theoretisch als praktisch interessanten Process. Man zersetzt nämlich in grossen gusseisernen Cylindern, welche horizontal in einem Ofen eingemauert sind, ein Gemenge von Kochsalz und Chilisalpeter mit Schwefelsäure, und erhält hierdurch schwefelsaures Natron, Chlorgas und salpetrige Säure. Um letztere zu trennen, leitet man diese durch ein System von Vorlagen, welche mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt sind welche die salpetrige Säure vollständig zurückhält, während das Chlor zuerst zur Absorption der Salzsäure mit Wasser gewaschen und dann nach den Absorptionskammern der Chlorkalkfabrik entweicht. Die hierdurch mit Salpetergas gesättigte Schwefelsäure dient in den Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zur Oxydation der schwefligen Säure. Man gewinnt hierdurch von jedem Aequivalent des angewandten Salpeters vorerst noch 2 Aeq. Chlor, welche in anderen Fabriken, in denen direct Salpeter oder Salpetersäure angewendet wird, verloren gehen, indem die salpetrige Säure bei ihrer eigenthümlichen Wirkungsweise für die Schwefelsäurefabrikation fast ganz denselben Werth als die Salpetersäure besitzt. Denkt man sich 3 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Chilisalpeter und 2 Aeq. Kochsalz wirken, so ergeben sich daraus 3 Aeq. schwefelsaures Natron, 1 Aeq. salpetrige Säure und 2 Aeq. Chlor. Um jedoch das in den Cylindern zurückbleibende Sulfat besser translociren und aus den Cylindern entfernen zu können, wendet man die doppelte Menge Schwefelsäure, also 6 Aeq. an, wodurch dann doppelt-schwefelsaures Natron entsteht, welches nach dem Erkalten noch lange flüssig bleibt. Um den Ueberschuss der Schwefelsäure auszunutzen, bringt man es mit einer entsprechenden Menge Kochsalz auf das hintere Bett eines Sulfatofens, wodurch es in neutrales Sulfat umgewandelt wird.

Ramon de Lunas<sup>3)</sup> verwendet die an mehreren Orten in Spanien vorkommende natürliche schwefelsaure Magnesia zur Zersetzung des Kochsalzes. Beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und 1 Thl. Kochsalz zum Rothglühen entweicht Salzsäure, während der Rückstand der Hauptmasse nach aus Glaubersalz und Magnesia besteht, die leicht durch warmes Wasser zu trennen sind. Einen Rest von unzersetzter schwefelsaurer Magnesia beseitigt man mittelst Kalkmilch.

Margneritte<sup>4)</sup> benutzt die Schwefelsäure des Gypses, indem er äquivalente Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd (zuerst durch Rösten von Bleiglanzschlieg erhalten) und Kochsalz in der Rothglühhitze auf

<sup>1)</sup> Dumas' Handb. d. angew. Chem. übersetzt von Buchner. Bd. II, S. 490.

<sup>2)</sup> Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1858, Bd. 259; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 48. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 341; Compt. rend. T. XLI, p. 95; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 104; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 853; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII. — <sup>4)</sup> Polyt. Centralbl. 1856, S. 1459; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1855, S. 853; Chem. Gaz. 1856, p. 51.

dem Heerd eines Flammofens behandelt. Es entsteht schwefelsaures Natron, welches auf dem Heerd zurückbleibt, während Chlorblei sich verflüchtigt, dessen Dämpfe in der mit dem Ofen verbundenen Condensationskammer verdichtet werden. Dieses wird fein gemahlen und durch Digestion mit gypshaltigem Wasser wieder in schwefelsaures Bleioxyd zurückgeführt, welches dann mit dem bei der Ausbeute des Glauber-salzes unzersetzt zurückgebliebenem schwefelsauren Bleioxyd zur Zersetzung einer neuen Menge Kochsalz dient.

Von besonderem Interesse sind die zahlreichen Versuche und patentirten Verfahren, Soda direct aus dem Kochsalz darzustellen. Die Beobachtungen von Proust, Pelletier und Deyeux, dass an Mauern häufig kohlen-saures Natron effloresciren, was, nach Scheele, nur durch Einwirkung des Kalkhydrats auf das Kochsalz der Mauersteine entstanden sein sollte, stimmte mit einem Verfahren überein, nach welchem schon vor der Revolution Guyton und Carny bei Croisic in der unteren Picardie die Soda darstellten. Scheele theilte dann das auf gleichem chemischen Principe beruhende Verfahren mit, Kochsalz durch Bleioxyd (Bleiglätte) im feuchten Zustande zu zersetzen, wonach ein Bleioxychlorid und Aetznatron entsteht, welches letztere dann an der Luft leicht in Soda umgewandelt wurde.

Auch könnte man das Kochsalz direct durch Potasche zersetzen, indem beim Abdampfen beider Lösungen sich zuerst Chlorkalium krystallinisch ausscheidet, doch ist die Anwendung des Chlorkaliums zu beschränkt und die Potasche viel zu theuer; überhaupt wäre es dann einfacher, Potasche selbst statt Soda zu verwenden.

Auch haben die bekannte Zersetzbarkeit des Kochsalzes mittelst doppelt-kohlensauren Ammoniaks zuerst Dyar und Hemming im Jahre 1838 im Grossen auszubeuten gesucht, wenigstens muss ihr Vorschlag als die Grundlage des späteren Verfahrens von Schloesing angesehen werden. Es gründet sich dieses auf die Schwerlöslichkeit des doppelt-kohlensauren Natrons, welches sich bei der genannten Zersetzung als ein krystallinischer pulverförmiger Niederschlag ausscheidet, während der entstandene Salmiak als leichtlöslich in Auflösung verbleibt. Es ist dieses Verfahren in der neuesten Zeit von Heeren <sup>1)</sup> genauer geprüft in Bezug auf die den Erfolg sichernden Bedingungen; von technischem Werth kann dieses Verfahren wegen des Preises der verschiedenen Materialien nicht sein, weshalb wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

Auf dasselbe Princip läuft ein Patent hinaus, welches Bell <sup>2)</sup> erhielt. Derselbe benutzt die ammoniakalischen Destillationsproducte, welche bei der Darstellung der thierischen Kohle entweichen, indem er diese, nachdem sich der grösste Theil des Theers abgesetzt hat, in eine concentrirte Lösung von Kochsalz leitet. Auch Bandiner <sup>3)</sup> hat schon im Jahre 1832 auf ein ähnliches Verfahren für die combinirte Fabrikation von Beinschwarz und Soda ein Patent für Bayern erhalten.

Auch ist hier noch das Verfahren zu erwähnen, welches Böhringer

---

<sup>1)</sup> Hannover. Mittheil. 1858, S. 18; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX; S. 47; Polyt. Centralbl. 1858, S. 867. — <sup>2)</sup> Rep. of. Invent. Juni 1858, p. 463; Polyt. Centralbl. 1858, S. 1082. — <sup>3)</sup> Wagner's Jahresber. 1858, S. 102.



und G. Klemm im Jahre 1853 in England patentirt erhielten<sup>1)</sup>. Nach demselben wird das Glaubersalz in einem Flammofen durch die reduci- rende Wirkung der Ofengase und die Beihülfe von Kohlenklein mög- lichst rasch und vollkommen in Schwefelnatrium umgewandelt. Die so erhaltene noch kohlige Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Lauge sofort in einer mit einem gut schliessenden Deckel oder Dom versehe- nen Pfanne mit einem kleinen Ueberschuss von Natron-Bicarbonat versetzt, und unter fortwährendem Rühren eingedampft und erhitzt. Hierbei zersetzt die Kohlensäure des Bicarbonats das Schwefelnatrium, indem Schwefelwasserstoff entweicht und einfach-kohlensaures Natron entsteht. Das Schwefelwasserstoffgas wird nun entweder mit schwefli- ger Säure zusammengebracht, und hierdurch der Schwefelgehalt dieser Gase als ausgeschiedener fein vertheilter Schwefel gewonnen, oder das Schwefelwasserstoffgas wird verbrannt, und die dadurch gebildete schweflige Säure zur Wiedererzeugung von Schwefelsäure in die Blei- kammern geleitet. Sobald die im Destillirapparat rückständige Salz- masse keinen Schwefelwasserstoff mehr entwickelt und in ein trockenes Pulver verwandelt ist, wird sie rasch in dem Flammofen calcinirt, hierauf abermals aufgelöst und nun wie gewöhnlich auf kohlensaures Natron eingedampft. Ein Theil dieser reinen Lauge wird dann stets zur Wiedergewinnung der nöthigen Menge von doppelt-kohlensaurem Natron benutzt, indem man sie der von schwefliger Säure befreiten Ofenluft der verschiedenen Feuerstätten aussetzt.

Nach der Ansicht von A. Rose sind alle Methoden, welche sich darauf gründen, zuerst Schwefelnatrium zu erzeugen und dieses zu zer- setzen, an der Schwierigkeit gescheitert, ein Material zur Construction der nöthigen Oefen zu finden, indem die gewöhnlich angewandten Bau- materialien ungemein schnell von dem Schwefelnatrium zerstört werden. Auch sind nach demselben alle Methoden gänzlich unpraktisch, welche darauf abzielen durch Zersetzung von Schwefelnatrium oder Schwefel- calcium Schwefelwasserstoff zu erzeugen, um dieses behufs der Schwefel- säurefabrikation in Bleikammern zu verbrennen, und zwar aus dem doppelten Grunde, weil der Schwefelwasserstoff zur Verbrennung der Luft den Sauerstoff entzieht und ausserdem eine so grosse Hitze in den Kammern erzeugt, dass die Schwefelsäure nicht zu condensiren ist. Hat man daher Schwefelwasserstoff zur Verfügung, so muss man aus diesem erst durch Zersetzung den Schwefel abscheiden und diesen dann wie gewöhnlich verbrennen.

Andere Vorschläge wollen die überall in grosser Menge sich vor- findende Kieselsäure zur Zersetzung des Kochsalzes benutzen. Schon Guyton und Carny zersetzten 1782 das Kochsalz durch Schmelzen mit Feldspath und das erhaltene in Wasser lösliche kieselsaure Natron durch Kohlensäure unter Abscheidung von Kieselsäure, während später Maugham dieses Natronsilicat durch kohlensauen Kalk zer- legte.

Im Jahre 1847 nahm Tilghmann<sup>2)</sup> ein Patent für eine derartige Umwandlung des Kochsalzes in Soda, nach welcher in thönernen Röhren

---

<sup>1)</sup> Aus d. Repert. of Patent-Invent. 1853, p. 447; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 38; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1854, S. 781.

<sup>2)</sup> Rep. of Patent-Invent. Sept. 1847, p. 160; Dingl. polyt. Journ. Bd. CVI, S. 196; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1847 bis 1848, S. 1052.

über glühenden Thon ein Gemenge von Wasserdampf und Kochsalzdampf geleitet werden soll. Diese Dämpfe werden dadurch erzeugt, dass man überhitzten Wasserdampf in gusseiserne Retorten leitet, in denen Kochsalz geschmolzen erhalten wird. Es findet hierbei eine Zerlegung des Wassers statt, in Folge davon entweicht Salzsäure, während der Sauerstoff des Wassers das Natrium des Kochsalzes zu Natron oxydirt, welches mit dem überschüssigen Thon zu einem Natronaluminat zusammenschmilzt, das dann durch Kohlensäure zersetzt wird.

Nach einer späteren Mittheilung von Tilghmann soll das Kochsalz zu gleichen Theilen mit Gyps gemengt und in thönernen Röhren in der Rothglühhitze Wasserdämpfen ausgesetzt werden. Hierbei entweicht viel Salzsäure, die man verdichtet. Das zersetzte Gemenge wird ausgelaugt und das gebildete Glaubersalz durch Krystallisation von dem unzersetzten Kochsalz getrennt. Das Glaubersalz wird zur weiteren Umwandlung wieder mit Thon gemengt und das Gemenge auf dem Heerd eines Flammofens unter Zuleitung eines Dampfstromes calcinirt. Auch hier wird das durch Auslaugen erhaltene Natronaluminat durch Kohlensäure zersetzt. Ein ähnliches Verfahren erhielt Fritzsche in Biala für Oesterreich patentirt<sup>1)</sup>.

Andere Vorschläge gehen dahin, die Umwandlung des schwefelsauren Natrons in Soda nach von dem Leblanc'schen Verfahren abweichenden Methoden umzuändern. Unter diesen ist das von Prückner in Hof das bekannteste, welches später in ähnlicher Weise von Persoz und Anderen adoptirt wurde. Dieselben verwandeln zunächst das Kochsalz durch schwefelsaures Ammoniak in Glaubersalz, hierauf dieses durch Glühen mit Kohle in Schwefelnatrium, und zerlegen dieses dann in wässriger Lösung durch Kupferoxydul, wobei Aetznatron und Schwefelkupfer gebildet werden. Letzteres wird durch Rösten in Kupferoxyd und schweflige Säure verwandelt, von denen das erstere durch schwaches Glühen mit etwas Kohlenpulver wieder in Oxydul zurückgeführt, dagegen das schwefligsaure Gas in Ammoniak geleitet wird, wodurch schwefligsaures Ammoniak entsteht, das an der Luft allmählig wieder in schwefelsaures Ammoniak übergeht. Soll das Aetznatron carbonisirt werden, so wird die Lauge mit Holzkohlenklein und Sägespänen eingedampft und calcinirt, wodurch eine sehr reine Soda erhalten wird.

Kölreuther und später C. Lennig<sup>2)</sup> haben auch Verfahren beschrieben und patentirt erhalten, das Glaubersalz durch kohlen sauren Baryt oder Aetzbaryt zu zersetzen. Erdmann und Buchner geben jedoch übereinstimmend an, dass das schwefelsaure Natron selbst durch anhaltendes Sieden nicht vollständig von kohlen saurem Baryt zerlegt wird, welches aber bei Anwendung von Aetzbaryt oder, nach Wagner, auch durch in Wasser gelösten doppelt-kohlen sauren Baryt leicht gelingt. Der hierbei entstehende schwefelsaure Baryt wird wieder in kohlen sauren zurückgeführt, wozu man vorgeschlagen hat, ihn mit Kohle und Theer gemengt zu glühen, hierdurch in Schwefelbarium umzuwandeln, aus diesem mit Salzsäure Chlorbarium darzustellen, und dieses mit dem unreinen kohlen sauren Ammoniak der Knochendestilla-

<sup>1)</sup> Polyt. Centralhalle 1858, S. 32. — <sup>2)</sup> Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1857, S. 82.

tion zu fällen. Der kohlen saure Baryt wird dann von der Salmiaklösung durch Filtration getrennt.

In der neuesten Zeit will man auch den angeblich in grosser Menge in Grönland aufgefundenen Kryolith ( $\text{Al}_2\text{F}_3 + 3\text{NaF}$ ), mit Vortheil zur Darstellung von Soda oder kaustischer Natronlauge benutzen, welche Methode, nach Moigno<sup>1)</sup>, namentlich in Frankreich mehrfache Anwendung finden soll. Aus 100 Pfund dieses Minerals würde man bei vollständiger Zersetzung desselben mit einem Ueberschusse an gebranntem Kalk 57 Pfund Natronhydrat und 24 Pfund Thonerde erhalten, doch soll, nach Tissier, selbst bei anhaltendem Sieden mit der Kalkmilch höchstens  $\frac{1}{3}$  der im Kryolith enthaltenen Thonerde als lösliches Natronaluminat erhalten werden. Die thonerdehaltige Lauge benutzt man bereits in kleineren Seifensiedereien direct zu der Darstellung von Seife, wobei alles Thonerdehydrat mit in die Seife geht. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Kryolithlauge wird die Thonerde abgeschieden, wodurch man eine sehr reine Sodalauge erhält. Sollte dieses Mineral in hinreichender Menge zu niedrigem Preise nachhaltig zu beziehen sein, so dürfte es einer vielfachen Anwendung fähig sein.

Persoz<sup>2)</sup> will die Sodafabrikation mit der Darstellung der Oxalsäure verbinden, indem er nach der Prücker'schen Methode (s. o. S. 36) mittelst Kupferoxydul aus Schwefelnatrium kaustische Natronlauge bereitet und diese bei 150° bis 180° C. auf organische Substanzen einwirken lässt. Sobald er 4 bis 6 Thle. Natronhydrat auf 1 Thl. getrocknete Weizenkleie anwandte, erhielt er 90 Proc. der angewandten Kleie an Oxalsäure. Das oxalsaure Natron scheidet sich beim Abdampfen der Natronlauge bis zu 35° B. (specif. Gewicht 1,320) aus, indem es darin fast unlöslich ist. Die Mutterlauge wird eingedampft und calcinirt, wodurch der Rest der Oxalsäure zerstört wird und hochgrädige Soda übrig bleibt. Das oxalsaure Natron wird mit Kalkmilch behandelt, wobei es sich schon in der Kälte vollständig in Natronhydrat und oxalsauren Kalk umsetzt, welcher letzterer ausgewaschen und zur Ausscheidung der Oxalsäure mit Schwefelsäure zersetzt wird.

Von besonderem Interesse scheint für die Ausbeutung im Grossen ein Verfahren werden zu wollen, welches in England im Jahre 1854 patentirt wurde, seit 1855 in einer grossen Fabrik von Blythe und Benson in Church bei Manchester mit gutem Erfolg in Anwendung ist und zuerst durch E. Kopp<sup>3)</sup> eine Veröffentlichung fand. Dasselbe gründet sich darauf, Glaubersalz durch Glühen mit Kohle und Eisenoxyd zu zersetzen, und aus dem dabei entstehenden Schwefeleisen den Schwefel durch Röstung zur Fabrikation der Schwefelsäure zum grössten Theil wieder zu gewinnen, während das zurückbleibende Eisenoxyd von neuem in den Kreis der Fabrikation gelangt. Hiernach ist dieses Verfahren nur die Ausbildung eines der ältesten Vorschläge zur Gewinnung von Soda. Schon im Jahre 1778 schlug der Benedictiner Maleherbe vor, aus einem gleichen Gemenge Soda zu bereiten,

<sup>1)</sup> Cosmos T. XII; Polyt. Centralbl. 1858, S. 889. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLVII, p. 648; Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 382; Polyt. Notizbl. 1859, S. 22; Polyt. Centralbl. 1859, S. 49. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 81; Polyt. Centralbl. 1855, S. 1128; Sill. Amer. Journ. [2.] T. XXI, p. 120; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 341; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1855, S. 855; Wagner's Jahresber. 1855, S. 56; 1856, S. 62.



und Alban stellte hierüber in Gegenwart der Commissäre des Wohlfahrtsausschusses Versuche an (vergl. S. 5). Derselbe nahm 100 Kilogrm. calcinirtes Glaubersalz, 20 Kilogrm. Kohlenpulver, 11 Kilogrm. glühende Holzkohlen und 33 Kilogrm. Eisenblechabfälle. Zuerst reducirte er das Glaubersalz mit Kohle zu Schwefelnatrium, dann setzte er einen Theil des Eisens zu, dann einen Theil der glühenden Kohle, und dieses wurde in gleicher Reihenfolge mit dem Reste wiederholt, und so lange ruhig geschmolzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung fast beendet war, worauf die Masse aus dem Ofen entfernt wurde. An der Luft zerfiel diese unter Wärmeentwicklung, worauf Wasser 100 Kilogrm. kohlensaures Natron auslaugte.

Nach Kopp mischt man 125 Kilogrm. wasserfreies Glaubersalz mit 80 Kilogrm. Eisenoxyd und 55 Kilogrm. Kohle innig zusammen. Das Eisenoxyd wird als wasserfreies feines Pulver angewandt, das möglichst rein, namentlich frei von Kalk und Magnesia sein soll. Für die erste Operation kann man statt des künstlichen Eisenoxyds auch reinen Rotheisenstein, Spatheisenstein, Magneteisenstein, Hammerschlag oder selbst fein vertheiltes metallisches Eisen anwenden. In der Folge hat man immer mit dem durch den Process fallenden Eisenoxyd zu operiren. Als Kohle soll man eine reinere Steinkohle, Anthracitkohle oder kalkfreie Braunkohle wählen.

Die Eisenmenge muss hinreichen, den ganzen Schwefelgehalt der Beschickung als Einfach-Schwefeleisen ( $\text{FeS}$ ) zu binden. Die Kohle darf nicht im Ueberschuss vorhanden sein, da sie sonst zu einem Gehalt an Schwefelnatrium in der Schmelze Veranlassung giebt, der vermieden werden muss, so dass diesem Fehler am besten durch einen kleinen Ueberschuss von Glaubersalz vorgebeugt wird. Die Beschickung schmilzt leicht, greift die Heerdsohle stark an, ist leicht zu bearbeiten und nimmt einen viel kleineren Raum ein, als die gleiche Beschickung nach dem Leblanc'schen Verfahren, so dass in denselben Oefen, welche bis jetzt für dieses Verfahren dienen, nach dem neuen Verfahren doppelt so reiche Beschickungen in kürzerer Zeit zersetzt werden können. Auch hier ist der Process beendet, sobald die Gasentwicklung nachlässt. Man lässt die Masse in eisernen zugedeckten Rollkästen erkalten. Sie ist von schwärzlicher Farbe, wenig porös, sehr hart und von krystallinischem Bruch.

Hierauf erfolgt das Carbonisiren der rohen Soda, wodurch sie zu einem Pulver zerfällt. Versucht man nämlich die Schmelze, wie sie den Ofen verlassen, auszulaugen, so erscheint sie nur wenig löslich, indem das Wasser in eine dunkelgrüne emulsionsartige Flüssigkeit verwandelt wird, aus der sich das hydratische Schwefeleisen selbst nach langer Ruhe nicht absetzt. Lässt man sie aber nach dem Erkalten an der offenen Luft liegen, so erleiden die Blöcke oberflächlich rasch eine Veränderung, sie werden matt, schwellen auf und bedecken sich unter Erwärmung mit einem grauschwarzen Pulver, zu dem sie allmählig ganz zerfallen. Diese Veränderung erfolgt um so schneller, je feuchter und kohlen säurereicher die umgebende Luft ist. Hierbei kann ich die Wärme bis zur Entzündung der Masse steigern, wodurch dann wieder schwefelsaures Natron gebildet würde. Um den Process der Carbonisirung zu beschleunigen, werden in England diese Blöcke in einem trocken aufgemauerten leicht bedachten viereckigen Schuppen, dessen Boden durch einen eisernen Rost gebildet wird, unter dem sich in



einem Abstände von  $2\frac{1}{2}$  Meter ein von Steinplatten gebildeter solider Boden befindet, aufgestellt, zu diesem unteren Raume führt eine Eingangsthür zur Herausschaffung des sich hier ansammelnden Pulvers, so wie ein Canal, durch welchen ein Strom feuchter kalter Kohlensäure (durch Verbrennung von Kohls mittelst eines Ventilatorgebläses erzeugt) eingeleitet wird. Das sich von den Blöcken ablösende Pulver fällt fortwährend durch den Rost, wird in dem unteren Raume rasch mit Kohlensäure gesättigt, während der Rest der feuchten Kohlensäure auf die so stets vom Pulver entblösste rohe Soda wirkt. Ein Block von 250 Kilogrm. erfordert höchstens 1 Quadratmeter Fläche für das Zerfallen, welches in 8 bis 10 Tagen erfolgt ist. Hiernach reicht ein Gebäude von 20 Meter Länge und 10 Meter Breite für 200 Blöcke hin, also für eine wöchentliche Production von 50000 Kilogrm. roher Soda. Auch kann man mit Vortheil die Verbrennungsluft des Sodaofens zu diesem Zwecke benutzen.

Durch Aufnahme von Kohlensäure hat die Soda die Eigenschaft gänzlich verloren, im Wasser zu einer emulsionsartig aufgeschwollenen Masse zu zergehen, sondern kann, wie die auf anderem Wege erhaltene rohe Soda, methodisch mit Wasser von  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  C. ausgelaugt werden, welcher Umstand allein die fabrikmässige Darstellung nach dieser Methode ermöglicht, und das eigentlich wesentlich Neue derselben ausmacht. Bei mittlerer Lufttemperatur liefern die bei  $40^{\circ}$  C. concentrirten Laugen binnen 24 bis 48 Stunden eine reichliche Krystallisation von kohlen-saurem Natron. Die eingedampften Laugen hinterlassen nach dem Calciniren ganz weisses Sodasalz von 80 bis 95 Proc. Gehalt.

Der Rückstand der Auslaugung besteht wesentlich aus Schwefeleisen von dunkel kupferfarbigem Ansehen. Nachdem dieses ziemlich vollständig an Soda erschöpft ist, wird es am besten so weit abtropfen gelassen, dass es ausgepresst werden kann, wobei man es in Form von Ziegeln schlägt, die noch im halbfeuchten Zustande auf den Heerd des Röstofens gesetzt werden. Dieses Schwefeleisen ist so entzündlich, dass es schon bei  $100^{\circ}$  C. sich entzündet. Ist der grösste Theil desselben abgebrannt, so wird es auf den glühenden Platten des Röstofens auseinandergebreitet, um die Abröstung des Schwefels zu vollenden. Die schweflige Säure wird in die Bleikammern geleitet, woselbst der Wassergehalt, der zunächst aus dem feuchten Schwefeleisen entweicht, die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure befördert. Ein kleiner Rückhalt von Natron, der bei der Röstung wieder in schwefelsaures Natron zurückgeführt wird, ist den weiteren Eigenschaften des Schwefeleisens nicht nachtheilig, sondern günstig, und da dieses nicht verloren geht, sondern dem nächsten Process zu gute kommt, so ist eine vollständige Erschöpfung bei der Laugung, wodurch nur das Volumen der Laugflüssigkeiten zu sehr vermehrt wird, hier nicht wie bei dem Leblanc'schen Verfahren nothwendig. Ist das Schwefeleisen allmählig durch Beimengung der aus dem Glaubersalz, der Asche des Brennmaterials und dem Heerdabgange bis auf 50 Proc. verunreinigt, so muss es durch neues ersetzt werden.

Nach Kopp sollen sich bei diesem Verfahren durch Glühen bilden, aus:

$$2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 16 \text{C} = \text{Fe}_4 \text{Na}_3 \text{S}_3 + 14 \text{CO} + \text{C}_2 \text{O}_4;$$

es wird dann durch weiteres Glühen Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft absorbirt:



Unlösliche Verbindung

A. Stromeyer<sup>1)</sup> hat dieses neue Verfahren einer ausführlichen theoretischen und praktischen Untersuchung unterworfen, wobei er zunächst die grossen Vortheile, welche dieses Verfahren vor dem alten von Leblanc auszeichnen sollen und die von Kopp schon bei dessen erster Publication hervorgehoben wurden, vollkommen bestätigt; dahingegen stimmt er nicht mit Kopp in Hinsicht dessen für den Process aufgestellten Theorie überein.

Stromeyer glaubt nach seinen zahlreichen Versuchen und Analysen schliessen zu müssen, dass in diesem Process von 3 Atomen  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$  nur zwei zu Schwefelnatrium reducirt werden, deren beide Schwefelatome dann sich mit 2 Atomen Fe zu  $2\text{FeS}$  vereinigen, während die 2 Atome Natron im Ofen in kohlsaures Natron übergehen; das dritte Atom,  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$ , wird zwar auch zu  $\text{NaS}$  reducirt, bildet aber als solches mit dem  $2\text{FeS}$  ein Doppelsulfid, welches er sogar durch directes Zusammenschmelzen der Sulfide in den passenden Verhältnissen dargestellt hat. Es besitzt diese Verbindung alle die interessanten Eigenschaften, welche man an der Schmelze zuerst kennen gelernt hat. Auch beobachtete er hierbei, wie Schwefelnatrium in wässriger Lösung nur sehr langsam und unvollständig durch Kohlensäure zersetzt wird, während es im festen aber vertheilten und noch feuchten Zustande sehr rasch und viel vollständiger unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff in kohlsaures Natron übergeht.

Für die Praxis glaubt Stromeyer nach seinen Versuchen auf 3 Atom Glaubersalz (213) die Anwendung von nur 1 Atom Eisenoxyd (80) empfehlen zu müssen, indem diese Menge Eisen vollständig ausreicht und in Hinsicht der Natronausbeute und dessen Reinheit die besten Resultate lieferte. Freilich greift diese Mischung die Tiegelwände so stark an, dass Stromeyer vermuthet, dass, vielleicht nur um die Schmelze dickflüssiger und weniger fressend zu machen, in England ein so übergrosses Verhältniss des Eisenoxyds angewendet werde. Er ist der Meinung, dass diesem Uebelstande durch Anwendung von dicken Eisengusschalen für die Sohle des Heerdes (wie man sie bei der Fabrication des Blutlaugensalzes schon längst mit Vortheil anwendet) mit Nutzen vorgebeugt werden könnte, um so mehr, da die Temperatur viel niedriger als in dem gewöhnlichen Sodaofen zu sein brauche.

Die leichte Krystallisirbarkeit des kohlsauren Natrons erleichtert seine vollständige Reinigung von allen fremden Beimengungen, so dass die krystallisirte Soda in der Regel für die meisten Anwendungen keiner weiteren Reinigung bedarf. Auch die calcinirte Soda muss eine rein weisse Farbe besitzen, sich trocken anfühlen lassen und sich in reinem Wasser vollständig und klar auflösen. In verdünnten Säuren löst sie sich ebenfalls unter Entweichen der Kohlensäure klar auf; wird ihre wässrige Lösung durch Bleiessiglösung geschwärzt, so enthält sie noch Schwefelnatrium. Giebt ihre Lösung in reiner Salpetersäure mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, so enthält sie noch Kochsalz, und erzeugt Chlorbarium in dieser sauren Auflösung eine weisse Fä-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 333, Polyt. Centralbl. 1858, S. 1560; Wagner's Jahresber. 1858, S. 102.

lung, so zeigt diese einen Rückstand von Glaubersalz in der Soda an. Wird der in möglichst neutraler Lösung entstandene Silberniederschlag beim Erhitzen grau oder schwarz, so enthält sie schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron; auch erzeugt in diesem Fall der geringste Zusatz von jodsaurem Kali und Stärkekleister eine tief blaue Jodstärkereaction, und auf Zusatz von metallischem Zink entwickelt die mit Salzsäure angesäuerte Sodalösung Schwefelwasserstoff, dessen kleinste Spuren mit Hülfe von Bleipapier wahrgenommen werden können. Bei einer normalen Fabrikation dürfen diese Verunreinigungen höchstens 2 bis 5 Proc. betragen. Steigt jedoch ihre Menge höher, wie zu 10 bis 20 Proc., so war dieses Absicht der Fabrikation oder ist ein betrügerischer Zusatz. Häufig enthält die calcinirte Soda auch grössere Mengen von Aetznatron, welches bis zu 10 und selbst 15 Proc. betragen kann. Hierdurch wird der Gehalt der Soda an Alkali wesentlich erhöht, weshalb solche namentlich von den Seifensiedern gesucht ist. Von einem Gehalte an Aetznatron überzeugt man sich dadurch, dass man die wässerige Lösung der fraglichen Soda mit einem Ueberschusse von Chlorbariumlösung füllt, und prüft, ob hienach die Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirt, ohne jedoch durch Bleiessig geschwärzt zu werden. Der Gehalt an Aetznatron macht, dass die Soda leichter Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, weshalb der Consument darauf zu achten hat. Häufig enthält die calcinirte Soda Cyankalium und meistens auch Eisen; eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung giebt dann beim Stehen für sich oder nach Zusatz von etwas Eisenoxyd-Eisenoxydulsalz einen Niederschlag von Berlinerblau.

Die quantitative Prüfung der im Handel vorkommenden Sodasorten auf ihren Gehalt an reinem kohlensauren Alkali geschieht jetzt allgemein nach den bekannten maassanalytischen Methoden, die unter „Alkalimetrie (2. Aufl. Bd. I, S. 448)“ so wie unter „Analyse, volumetrische, für starre und flüssige Körper (2. Aufl. Bd. I, S. 909)“, eine ausführliche Besprechung bereits gefunden haben.

Durch die maassanalytische Bestimmung wird in der Regel direct der Procentgehalt einer Soda an Natronhydrat oder an wasserfreiem kohlensauren Natron aus dem Volumen der zur Neutralisation einer bestimmten Gewichtsmenge der angewandten Soda verbrauchten Säure gefunden. Ist die Concentration der Säure (wozu man in der Technik allgemein noch die Schwefelsäure anwendet) so gestellt, dass die verbrauchten Volumprocente oder Grade zugleich die Procente der Soda an Natronhydrat angeben, so kann man diese durch Multiplication mit 1,71 leicht in die entsprechenden Procente an kohlensaurem Natron umrechnen, und multiplicirt man die hierdurch erhaltenen Zahlen abermals mit dem Factor 2,698, so erhält man die Procente an krystallisirtem kohlensaurem Natron.

Um diesen Bedingungen zu entsprechen, muss die Schwefelsäure so weit verdünnt werden, dass 100 Grade des Alkalimeters genau 171 Gran oder 8,55 Gramm wasserfreies kohlensaures Natron (= 100 Gran oder 5 Gramm Natron  $\text{NaO}$ ) sättigen.

Um die Reduction der Procente an Natron in Natronhydrat, in wasserfreies kohlensaures Natron oder in krystallisirtes kohlensaures Natron ohne weitere Rechnung sofort ausführen, d. h. ablesen zu können, ist folgende Tabelle berechnet.



Tabelle über äquivalente Mengen von Natron, Natronhydrat, kohlen-  
saurem, wasserfreiem und krystallisirtem Natron.

Natron, $\text{NaO}$	Natronhydrat, $\text{NaO} \cdot \text{HO}$	Wasserfreies kohlen- saurcs Natron, $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2$	Krystallisirtcs kohlcnsaurcs Natron, $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$	Natron, $\text{NaO}$	Natronhydrat, $\text{NaO} \cdot \text{HO}$	Wasserfreies kohlen- saurcs Natron, $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2$	Krystallisirtcs kohlcnsaurcs Natron, $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$
1	1,29	1,71	4,61	51	65,81	87,19	235,26
2	2,58	3,42	9,23	52	67,10	88,90	239,87
3	3,87	5,13	13,84	53	68,39	90,61	244,48
4	5,16	6,84	18,45	54	69,68	92,32	249,10
5	6,45	8,55	23,06	55	70,97	94,03	253,71
6	7,74	10,26	27,68	56	72,26	95,74	258,32
7	9,03	11,97	32,29	57	73,55	97,45	262,94
8	10,32	13,68	36,90	58	74,84	99,16	267,55
9	11,61	15,39	41,52	59	76,13	100,87	272,16
10	12,90	17,10	46,13	60	77,42	102,58	276,77
11	14,19	18,81	50,74	61	78,71	106,00	281,40
12	15,48	20,52	55,35	62	80,00	107,71	286,01
13	16,77	22,23	59,97	63	81,29	109,42	290,62
14	18,06	23,93	64,58	64	82,58	111,13	295,24
15	19,35	25,64	69,19	65	83,87	112,84	299,85
16	20,64	27,35	73,80	66	85,16	114,55	304,46
17	21,93	29,06	78,42	67	86,45	116,26	309,08
18	23,22	30,77	83,03	68	87,74	117,97	313,69
19	24,52	32,84	87,64	69	89,03	119,68	318,30
20	25,81	34,19	92,26	70	90,32	119,68	322,90
21	27,10	35,90	96,87	71	91,61	121,39	327,52
22	28,39	37,61	101,48	72	92,90	123,10	332,13
23	29,68	39,32	106,10	73	94,19	124,81	336,74
24	30,97	41,03	110,71	74	95,48	126,52	341,36
25	32,26	42,74	115,32	75	96,77	128,23	345,97
26	33,85	44,45	119,94	76	98,06	129,94	350,58
27	34,84	46,16	124,55	77	99,35	131,64	355,20
28	36,13	47,87	129,16	78	100,64	133,35	359,81
29	37,42	49,58	133,78	79	101,93	135,07	364,41
30	38,71	51,29	138,39	80	103,225	136,77	369,03
31	40,00	53,00	143,00	81	104,51	138,48	373,64
32	41,29	54,71	147,61	82	105,80	140,19	378,26
33	42,58	56,42	152,23	83	107,09	141,90	382,87
34	43,87	58,13	156,84	84	108,38	143,61	387,48
35	45,16	59,84	161,45	85	109,67	145,32	392,09
36	46,45	61,55	166,07	86	110,96	147,03	396,71
37	47,74	63,26	170,68	87	112,25	148,74	401,32
38	49,03	64,97	175,29	88	113,55	150,45	405,93
39	50,32	66,68	179,90	89	114,84	152,16	410,55
40	51,61	68,39	184,51	90	116,13	153,87	415,16
41	52,90	70,10	189,13	91	117,41	155,58	419,77
42	54,19	71,81	193,74	92	118,70	157,29	424,39
43	55,48	73,52	198,35	93	119,99	159,00	429,00
44	56,77	75,23	202,97	94	121,28	160,71	433,61
45	58,06	76,94	207,58	95	122,57	162,42	438,22
46	59,35	78,65	212,19	96	123,86	164,13	442,84
47	60,64	80,35	216,81	97	125,15	165,83	447,45
48	61,93	82,06	221,42	98	126,45	167,54	452,06
49	63,22	83,77	226,03	99	127,74	169,25	456,68
50	64,52	85,48	230,64	100	129,03	170,97	461,29



Hat man z. B. für die Neutralisation einer geglühten Sodaprobe 54 Grad Säure verbraucht, so enthält dieselbe nach der Tabelle 54 Proc. Natron oder 69,55 Natronhydrat, oder 92,18 wasserfreies, oder 249,1 krystallisirtes kohlensaures Natron.

So einfach die quantitative Bestimmung des Alkaligehalts eines fertigen reineren Sodasalzes nach den allgemein dabei befolgten alkalimetrischen Methoden auch ist, so umständlich, unsicher und selbst schwierig wird dieselbe, sobald die Soda neben dem kohlensauren Natron noch Aetznatron, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron und einen Rest von alkalischen Erden enthält. Dieses ist namentlich bei der Untersuchung von roher Soda in hohem Grade der Fall, da sich in dieser die genannten Verbindungen noch mit einer grössern Zahl anderer gesellt befinden.

Es müssen solche Sodasorten zunächst genau qualitativ auf die einzelnen Bestandtheile untersucht und dann nach den Regeln der quantitativen chemischen Analyse analysirt werden. Auch in dieser Richtung hat sich Unger durch seine Untersuchungen über den Sodaprocess Verdienste erworben, indem er die von ihm als brauchbar für diesen Zweck erkannten Methoden ausführlich beschrieben hat <sup>1)</sup>. Er hat durch die Analyse der Sodaschmelze von Ringkuhl (s. S. 19) nicht weniger als 24 einfache Stoffe darin nachgewiesen.

Auch ist es den Bemühungen Mohr's gelungen, nach seinen Titrimethoden die in den Sodarohlaugen der Sodafabriken enthaltenen Bestandtheile nach folgendem Verfahren sämmtlich quantitativ zu bestimmen.

Er zieht 10,6 Grm. der Sodaschmelze während 10 bis 12 Stunden unter häufigem Umschütteln mit kaltem Wasser aus, ergänzt die Lauge nebst Waschwasser mittelst reinem Wasser zu einem Liter Flüssigkeit und bestimmt in  $\frac{1}{4}$  derselben mittelst Normalschwefelsäure den Alkaligehalt, bei welchem Verhältniss jedes Cubikcentimeter der Normalsäure gleich 2 Proc. reinem kohlensauren Natron ist; das zweite Viertel (250 C. C.) der klaren Lauge wird mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Stärkelösung versetzt und durch Zehent-Jodlösung Schwefelwasserstoff bestimmt, der dann auf Einfach-Schwefelnatrium berechnet wird. Da jedoch bei nicht ganz frischer Schmelze oder bei Untersuchung von Sodarohlauge dieselben durch den Einfluss der Luft auch unterschweifligsaures Natron enthalten, so wird in einem andern Antheil der Lauge mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, wodurch der Schwefel als Schwefelzink niederfällt; das Filtrat hiervon wird wiederum mit Stärke und Zehent-Jodlösung gemessen.

Aus der Differenz dieser Bestimmung und der vorigen, bei der Schwefelwasserstoff und unterschweiflige Säure gemessen war, ergibt sich der Gehalt an letzterer. Ein weiterer Theil der Lauge wird beinahe mit Essigsäure gesättigt und hierauf zur Chlorwasserstoffbestimmung mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung ausgemessen, und endlich die Schwefelsäure der Lauge, nachdem dieselbe zuvor mit Salzsäure gesättigt, mit Normalchlorbarium gefällt, der Ueberschuss desselben mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und der aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt bestehende Niederschlag nach dem Auswaschen mit Normalsalpetersäure titirt.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 289.

Bei der Analyse der erwähnten Rohlauge der Rhenania (s. S. 27) bestimmte Mohr zunächst das specifische Gewicht der Lauge, sowie durch Abdampfen von 10 Cubikcentimeter im Platintiegel den festen Rückstand derselben. Zu den übrigen oben angeführten maassanalytischen Bestimmungen wandte er je 10 Cubikcentimeter der Rohlauge an.

Eine andere Analyse, wobei Schwefelsäure, Thonerde und Cyan durch Wägung bestimmt wurde, hat Mohr<sup>1)</sup> später beschrieben. Pelouze<sup>2)</sup> hat in letzterer Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass in der rohen Soda beim Glühen derselben bei Zutritt der Luft in Folge der Oxydation des Calciumoxysulfurets eine Gewichtsvermehrung eintrete, und dass beim Auslaugen durch Zersetzung von schwefelsaurem Kalk mit kohlensaurem Natron sich Glaubersalz bilde unter Abnahme des Titors, so dass zuletzt kaum noch Spuren Soda gelöst werden. Dieselbe Zersetzung findet langsamer als in der Glühhitze schon bei 200° bis 300° C. statt, und nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, welche letztere Erfahrung Erdmann<sup>3)</sup> bestätigte. Ein Sodasalz, welches vor 27 Jahren 29 Proc. kohlensaures Natron enthielt, zeigte jetzt nur noch Spuren davon, enthielt fast nur schwefelsaures Natron und nahm beim Glühen an der Luft nicht mehr merkbar an Gewicht zu.

Beim Glühen in einer sauerstofffreien Atmosphäre verändert sich die rohe Soda nicht, weder dem Gewicht noch dem Gehalt nach. Es geht daraus hervor, dass man die rohe Soda, wenn sie Schwefelcalcium enthält, behufs der Bestimmung ihres Gehalts an kohlensaurem Alkali im luftleeren Raume oder in einer Kohlensäure - Atmosphäre trocknen muss.

Die Anwendung der Soda zur Fabrikation von Seife, von Glas, in der Färberei u. s. w. hat seit 40 Jahren eine ungeahnte Ausdehnung erhalten; ihre Fabrikation aus Kochsalz, nach Leblanc's Methode, ist zuerst in Frankreich, dann namentlich in England, im grossartigsten Maassstabe, und zuletzt auch in Deutschland mehr und mehr in Anwendung gekommen. Bei der Möglichkeit, die Gewinnung von Kochsalz noch unendlich zu steigern, ist auch der Sodafabrikation in dieser Weise keine Gränze gezogen, während die Gewinnung der natürlichen Soda, wie der Potasche, durch die Art derselben beschränkt ist und nicht über ein gegebenes Maass ausgedehnt werden kann. Die Soda hat daher in vielen Fällen die Potasche verdrängt, so vielfach in der Fabrikation von Glas, Seife u. s. w., und der Gebrauch der Kalisalze beschränkt sich immer mehr auf die Fälle, wo es nicht durch Natron zu ersetzen ist, wie zur Herstellung von Alaun, Blutlaugensalz und verschiedenen anderen Producten.

Br.

Soda, künstliche, s. S. 5.

Soda, mineralische, hat man auch den Kryolith genannt, der vor einigen Jahren in grosser Menge von Grönland nach Deutschland kam, weil er auf nassem Wege mit Kalk zersetzt, eine kaustische Natronlauge (Thonerde haltend) giebt, die zur Seifenfabrikation verwendet ward.

Fe.

Soda, natürliche, s. S. 1.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 205; Polyt. Centralbl. 1860, S. 399.

<sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLVIII, p. 768; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 328. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. CLXXIX, S. 127.

**Sodagyps.** Wird der bei der Sodafabrikation nach dem Auslaugen bleibende Rückstand an der Luft zum Glühen erhitzt, so verwandelt sich das Calciumoxysulfuret vollständig in schwefelsaures Salz (S. 31), und das Gemenge erhält dann Gyps neben Natronsalzen, und wird in vielen Fällen zur Düngung der Felder vortheilhafte Anwendung finden.

**Sodalith**, dodekaëdrischer Amphigenspath, Cancrinit zum Theil. Das tesseral krystallisirende Mineral bildet gewöhnlich Rhombendodekaëder und ist parallel den Flächen desselben spaltbar, der Bruch ist muschlig, splittrig, uneben. Ausser auf- und eingewachsenen Krystallen bildet es rundliche Körner oder derbe Massen mit körniger Absonderung. Farblos, weissgrau, grün, blau, glasartig glänzend, auf den Bruchflächen wachsartig, halbdurchsichtig bis durchscheinend; spröde; Härte = 5,5 bis 6,0; specif. Gewicht = 2,28 bis 2,37. Vor dem Löthrohr schmilzt es ziemlich leicht, zum Theil mit Aufblähen zu farblosem Glase, in Salz- oder Salpetersäure ist es löslich, Kieselgallerte abscheidend. Es wurde mehrfach analysirt, so der von Kangerdluarsuk in Grönland von Ekeberg <sup>1)</sup> von Thomson <sup>2)</sup>, der vom Vesuv von Dunin-Borkowsky <sup>3)</sup>, von Arfvedson <sup>4)</sup>, der vom Ilmengebirge von E. Hofmann, G. Rose <sup>5)</sup>, der von Litchfield in Maine in Nordamerika von Whitney <sup>6)</sup>, der von der Insel Lamö bei Brevig in Norwegen von v. Borc <sup>7)</sup>. Die aus den Analysen hervorgehende Formel ist  $3\text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3) + \text{NaCl}$ .

Ein dem Sodalith sehr nahe stehendes Mineral untersuchte C. Bergemann <sup>8)</sup>, welches der Formel  $\text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + \text{NaCl}$  entspricht. Dasselbe befindet sich bei Brevig in Norwegen, grössere krystallinische Partien bildend, die spaltbar parallel den Flächen eines Rhomboëders zu sein scheinen, eingewachsen in einer grünen Feldspathmasse. Es ist grünlich, glasartig glänzend, durchscheinend, hat die Härte = 5,0, das specif. Gewicht = 2,302, und schmilzt vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten ohne Aufblähen. Von Säuren wird es leicht zersetzt. K.

**Sodaseife, Natronseife, s. unter Seife.**

**Sodawasser, Soda-water**, nannte man namentlich zuerst in England ein durch Einpressen mit Kohlensäuregas übersättigtes Wasser, welches gewöhnlich keine weiteren Salze enthält.

**Sodium s. Natrium.**

**Soggen, Soogen; Soccage, Précipitation du sel**, heisst die Gewinnung des Kochsalzes durch Eindampfen der concentrirten oder „gahren“ Soole, nachdem durch das erste Sieden der nahezu concentrirten Salzlösung durch das „Stören“ der „Salzschlamm“ sich abgeschieden. Bei dem Soggen sammelt das Kochsalz sich auf dem Boden der Soggepfannen und wird hier herausgekrückt (s. unter Kochsalz, Bd. IV, S. 424).

<sup>1)</sup> Thomson's Annal. of phil. T. I, p. 104. — <sup>2)</sup> Trans. of the roy. Soc. of Edinb. T. I, p. 390. — <sup>3)</sup> Journ. de phys. T. LXXXIII, p. 428. — <sup>4)</sup> K. Vet. Acad. Handl. 1821, S. 155. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 377. — <sup>6)</sup> Ebend. Bd. LXX, S. 431. — <sup>7)</sup> Ebend. Bd. LXXVIII, S. 413. — <sup>8)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 492.



Soimonit s. Corund.

Solanidin s. unter Solanin (S. 48 und 50).

**Solanin.** Ein krystallisirbarer schwach basischer Körper, der noch sehr unvollständig bekannt ist. Er ward (1820) zuerst von Desfosses <sup>1)</sup> in den Beeren des schwarzen Nachtschattens (*Solanum nigrum*) aufgefunden; man hat später diesen Körper aus verschiedenen Solanumarten dargestellt. So aus den Beeren von *Solanum verbascifolium*, so wie aus den Beeren und in geringer Menge aus den Knollen und dem Kraut der Kartoffelpflanze (0,015 Proc. nach J. Wolff) *Solanum tuberosum*), besonders aber findet er sich in den Blüthen, Stengeln und Beeren von Bittersüß (*Solanum dulcamara*) und namentlich in den Keimen, welche die Kartoffeln im Winter in unseren Kellern treiben (0,068 Proc. nach J. Wolff u. Blanchet). Das Solanin ist nach Desfosses v. Payen u. Chevallier <sup>2)</sup>, von O. Henry <sup>3)</sup>, Morin und A. untersucht, namentlich von Otto <sup>4)</sup>, in neuester Zeit von Moitissier <sup>5)</sup> und O. Gmelin <sup>6)</sup>. Die Resultate der verschiedenen Untersuchungen stimmen nun in vielen Punkten sehr wenig mit einander überein; der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass hier oft verschiedenartige Substanzen als Solanin untersucht wurden, und dass die bisherige Annahme, die krystallisirbaren Körper aus verschiedenen Solanumarten als identisch zu betrachten, eine unberechtigte ist; Moitissier behauptet, allerdings ohne durch nähere Angaben es zu beweisen, dass diese verschiedenen Körper schon in den physikalischen Eigenschaften von einander abweichen. Die von verschiedenen Chemikern vorgenommenen Elementaranalysen haben folgende Resultate gegeben:

	Blanchet	O. Gmelin	Henry	Moitissier
	1	2	3	4
Kohlenstoff	62,0	62,2	75,0	60,9
Wasserstoff	8,9	8,7	9,1	8,7
Stickstoff	1,6	—	3,1	3,6
Sauerstoff	27,5	29,1	12,8	26,8

Das Solanin zu den Analysen 1 und 2 war aus Kartoffelkeimen dargestellt, das zu 3 und 4 aus *Solanum dulcamara*. O. Gmelin fand in dem Solanin aus Kartoffelkeimen bei der Bestimmung nach der Dumas'schen Methode 0,5 bis 2,0 Proc. Stickstoff; sehr sorgfältig gereinigtes Solanin giebt beim Verbrennen mit Natron-Kalk nur eine Spur Ammoniak, und oft wird bei der qualitativen Untersuchung mit Natrium gar keine Reaction auf Stickstoff erhalten; er nimmt daher an, dass ganz reines Solanin stickstofffrei sei, der Gehalt an Stickstoff rühre von fremden Beimengungen, namentlich von einem Rückhalt an Ammoniak her; er berechnet (aus 10 Analysen, die 61,8 bis 62,8 Kohlenstoff und 8,7 bis 8,8 Wasserstoff gaben) die Formel  $C_{88}H_{72}O_{30}$ ; Blanchet <sup>7)</sup> gab die Formel  $C_{84}H_{68}NO_{28}$ , besser würden die von ihm erhaltenen

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (1820) T. VI, p. 374; (1821) T. VII, p. 414. — <sup>2)</sup> Journ. de chim. méd. (1825) T. I, p. 517. — <sup>3)</sup> Journ. de pharm. (1832) T. XVIII, p. 661; (1834) T. XX, p. 54. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 58; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 150; Bd. XXVI, S. 232. — <sup>5)</sup> Compt. rend. T. XLIII, p. 978; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 868; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 547. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 167 — <sup>7)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 152.

Zahlenresultate nach dem neueren Atomgewicht zu der Formel  $C_{90}H_{77}NO_{30}$  passen.

Für das Solanin aus *Solanum dulcamara* giebt Henry's Analyse, deren hoher Kohlenstoffgehalt jedenfalls verdächtig ist, nach ihm  $C_{36}H_{42}NO_7$ , nach dem neuen Atomgewicht  $C_{112}H_{80}N_2O_{15}$ ; Moitissier berechnet aus seiner Analyse die Formel  $C_{42}H_{35}NO_{14}$ . Man sieht, dass hier eine genauere Untersuchung der verschiedenen Substanzen geboten erscheint.

Nach Versuchen von Gmelin und Zwenger<sup>1)</sup> ist das Solanin ein Glucosid, nach ihren Angaben eine Verbindung von Zucker mit einem Solanidin genannten Körper.

Zur Darstellung von Solanin aus *Solanum nigrum* werden die reifen Beeren ausgepresst, der Saft mit Ammoniak gefällt, und der graue pulverige Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit etwas Thierkohle gereinigt. Peschier löst den unreinen Niederschlag in Essigsäure, fällt das Filtrat mit Ammoniak, und behandelt dann mit kochendem Alkohol. Payen und Chevallier zogen die getrockneten Beeren von *Solanum verbascifolium* mit Weingeist aus, behandelten das beim Abdampfen zurückbleibende Extract mit Wasser, und fällten die wässrige Lösung mit Magnesia, wodurch unreines Solanin niedergeschlagen wird. Man kann diese Base am leichtesten aus den Keimen der Kartoffelknollen darstellen; diese werden zerschnitten und 1 oder 2 Tage mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser digerirt.

Nachdem Gmelin und Zwenger gezeigt haben, dass Solanin beim Erwärmen mit verdünnter Säure leicht zerfällt in Solanidin und Zucker, muss man, um nicht an Solanin zu verlieren, bei der Darstellung desselben mittelst Säuren, vermeiden diese zu concentrirt oder in zu grosser Menge und bei höherer Temperatur anzuwenden. Statt Salzsäure oder Schwefelsäure dürfte vielleicht zweckmässiger Essigsäure anzuwenden sein, da diese Säure das Solanin wohl weniger leicht zersetzt als die Mineralsäuren.

Die durch Abpressen erhaltene wässrige Flüssigkeit wird nach und nach mit so viel Kalkhydrat versetzt, dass die Lösung schwach alkalisch reagirt; man lässt den Niederschlag sich 24 Stunden absetzen, filtrirt, trocknet ihn nach dem Auswaschen bei gelinder Wärme und zieht dann mit kochendem 84procentigen Alkohol aus; aus der kochend filtrirten Lösung krystallisirt das Solanin gewöhnlich schon grösstentheils beim Erkalten, durch Eindampfen der Mutterlauge wird noch mehr erhalten. Nach einer andern Methode werden die zerquetschten Kartoffelkeime mit Schwefelsäure haltendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit essigsaurem Blei ausgefällt, worauf man die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalkmilch versetzt; der dabei erhaltene Niederschlag wird dann nach dem Trocknen wieder mit starkem Alkohol ausgekocht.

Statt mit Kalk kann man auch die saure Lösung des Solanins mit Ammoniak fällen.

Um aus den Kartoffeln selbst nun das Solanin darzustellen, zerreibt man sie, digerirt den Brei mit Schwefelsäure haltendem Wasser, erhitzt das Filtrat zum Sieden zur Abscheidung von Eiweiss, fällt das Filtrat mit Kalkmilch, und behandelt den Niederschlag mit Alkohol.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 244.



Beim Ausziehen des mit Kalk oder Magnesia erhaltenen Solanins mit Alkohol erfolgt zuweilen beim Erkalten des siedenden Filtrats keine Krystallisation, und beim Abdampfen erstarrt die concentrirte Lösung zu einer Gallerte, die nach dem Trocknen eine hornartige amorphe Masse bildet; diese Substanz ist Solanin, welches durch Beimengung fremder Substanzen in Alkohol leicht löslich und unkrystallisirbar geworden ist (Otto). Um hieraus krystallisirtes Solanin darzustellen, fällt man mit Ammoniak, oder man versetzt die concentrirte weingeistige Solaninlösung mit starkem weingeistigen Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit überschüssigem Ammoniak aus; aus der durch Abkochung des Niederschlags mit Alkohol erhaltenen Lösung krystallisirt das Solanin jetzt mit Leichtigkeit (Reuling)<sup>1)</sup>.

Nicht ganz reine Solaninkrystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zusatz von Alkali leicht gereinigt.

Das Solanin aus Kartoffelkeimen zeigt folgende Eigenschaften: aus einer alkoholischen Lösung scheidet es sich ab in blendend weissen perlmutterglänzenden plattgedrückten, wie es scheint rhombischen Säulen; im trockenen Zustande ist es luftbeständig und geruchlos, mit Wasser befeuchtet, zeigt es einen schwachen Geruch wie Wasser, in dem Kartoffeln gekocht wurden, es hat einen widrig bitteren Geschmack, zugleich nach rohen Kartoffeln, und bewirkt ein anhaltendes Kratzen im Schlunde; es löst sich äusserst wenig in kaltem oder kochendem Wasser, die Lösung reagirt kaum alkalisch, schäumt aber beim Schütteln, es löst sich in 500 Thln. kaltem und 125 Thln. siedendem Weingeist von 0,839 specif. Gewicht; unreines Solanin ist viel leichter löslich als das reinere. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch(?) In Aether (400 Thln. nach Otto) und fetten Oelen ist das Solanin kaum löslich. Es löst sich in verdünnten Säuren, damit lösliche Salze bildend; reine und kohlen saure Alkalien fallen aus diesen Lösungen das reine Solanin in Flocken oder als eine gelatinöse Masse, die aus feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Das Solanin schmilzt beim Erhitzen, und verkohlt bei höherer Temperatur; bei der trocknen Destillation bildet sich ein braunes Brenzöl und eine saure Flüssigkeit.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Solanin orangegelb (durch Bildung von Solanidin, nach Zwenger), welche Farbe bald in Violett und zuletzt in Braun übergeht; durch concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure wird es gelb gefärbt. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen das Solanin schon bei 50° C., es bildet sich Traubenzucker und ein neuer Körper, das Solanidin (s. unten).

Solanin absorbirt leicht Jod, setzt man es den Dämpfen von Jod aus, so bildet sich braunes luftbeständiges Jodsolanin, das mit brauner Farbe in Wasser löslich ist.

Auch eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Solanin färbt sich auf Zusatz von wässriger Jodlösung dunkelbraun. Legt man in eine wässrige Lösung von Solaninsalz etwas festes Jod, so umgiebt sich dies bald mit einer braunen syrupartigen Masse.

Wird Jod zu einer alkoholischen Lösung von Solanin gesetzt, so fällt eine braune amorphe Verbindung nieder, die in Wasser unlöslich sein soll.

Nach Gmelin entstand beim längeren Erhitzen von Jodäthyl mit

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 225.

Solanin (aus Kartoffelkeimen) keine Verbindung; die harzige Masse in Wasser gelöst und mit Ammoniak behandelt, gab reines Solanin. Moitissier giebt an, dass beim Erhitzen von Solanin (aus *Solanum dulcamara*) mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre sich eine Verbindung bildet, aus der nach Zusatz von Ammoniak sich Aethylsolanin,  $C_{46}H_{39}NO_{14} = C_{42}(H_{34}.C_4H_5)NO_{14}$ , abscheidet; es ist eine weisse anscheinend amorphe Masse, die aus verfilzten mikroskopischen Krystallen besteht; sie ist geruchlos, schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Die Salze des Aethylsolanins sind leicht löslich, gummiartig, sie sind giftig wie die Solaninsalze selbst.

Durch Einwirkung von Jodamyl auf Solanin soll sich Amylsolanin (nach Moitissier's Angabe  $C_{52}H_{45}NO_{14}$ ) bilden, und durch Einwirkung von Jodamyl auf Aethylsolanin ein Aethyl-Amylsolanin (nach Moitissier  $C_{56}H_{49}NO_{14}$ ) entstehen.

Diese gepaarten Solanine sind in ihren Eigenschaften dem reinen Solanin auffallend ähnlich; bei allen diesen Verbindungen hat Moitissier die betreffenden Formeln angegeben, aber nur bei dem Aethylsolanin hat er eine Elementaranalyse angeführt, und zwar ist 62,2 Kohlenstoff auf 8,8 Wasserstoff (der Stickstoff ist hier nicht bestimmt) gefunden, das sind genau dieselben Zahlen, welche Gmelin für reines Solanin fand; Moitissier giebt nicht an, ob er sich auf irgend eine Weise überzeugt habe, dass die von ihm untersuchten Basen wirklich die Alkoholradicale enthalten, seine Versuche sind daher noch nicht beweisend, dass man die Behauptung von Gmelin, Solanin aus Kartoffelkeimen verbinde sich nicht mit Aethyl, als irrig oder wenigstens nicht für das Solanin der *Dulcamara* gültig ansehen könne.

Das Solanin der Kartoffelkeime ist sehr giftig, 2 oder 3 Gran reichen hin, ein Kaninchen in einigen Stunden zu tödten; zuerst stellt sich eine Lähmung der hintern Extremitäten ein. Diese Erscheinung zeigte sich selbst bei Rindvieh, das Kartoffelkeime gefressen hatte; eine rothlaufartige Krankheit soll sich bei den Schweinen in Folge der Fütterung mit gekeimten Kartoffeln zeigen; nach Fraas ist jedoch das Solanin hier wenigstens nicht die Ursache.

Das Solanin verbindet sich mit Säuren, und bildet damit in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze, die meistens nicht krystallisirbar sind, sie schmecken widerlich bitter und anhaltend kratzend scharf; die wässrige Lösung wird durch reine und kohlensaure Alkalien, durch oxalsaure, phosphorsaure Salze und durch Gerbsäure gefällt; Platinchlorid bildet damit kein Doppelsalz, die Salze von Gold oder Silber werden leicht dadurch reducirt. Die Salze sind sehr unvollständig untersucht, sie sind hauptsächlich von Baumann<sup>1)</sup> beschrieben; nach ihm bilden die Verbindungen von Solanin mit Ameisensäure, Essigsäure, Salpetersäure und Cyanwasserstoff, so wie mit Benzoësäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure leicht lösliche gummiartige Massen; ähnlich verhält sich die Verbindung mit Chlorwasserstoff, die durch Platinchlorid nicht gefällt wird; nach Blanchet absorbiren 100 Thle. Solanin 4,2 Thle. Chlorwasserstoffgas.

Bernsteinsaures Solanin krystallisirt in leicht löslichen feinen Nadeln.

Chromsaures Solanin krystallisirt in dunkelgelben Nadeln.

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. Bd. XXXIV, S. 23.

Beim Versetzen eines gelösten Solaninsalzes mit Ferrocyankalium fällt die Ferrocyanverbindung in weissen Flocken; mit Gerbsäure bildet das Solanin ein nur wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliches Salz, das in Nadeln krystallisirt. Das gallussaure Solanin ist eine lösliche amorphe Masse.

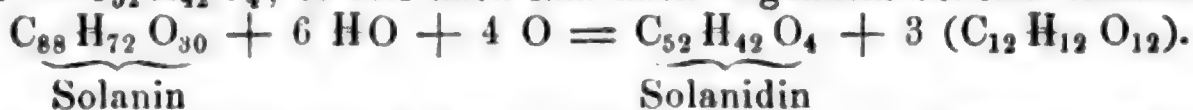
Das oxalsaure Solanin fällt aus der Lösung eines Solaninsalzes auf Zusatz freier Oxalsäure in schwer löslichen Blättchen nieder.

Das mellithsaure Solanin löst sich in Wasser; beim Verdampfen der neutralen Lösung scheidet sich das Solanin ab. Phosphorsaures Solanin wird durch Fällung als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten. Schleimsaures Solanin krystallisirt in feinen leicht löslichen Nadeln.

Schwefelsaures Solanin bildet eine körnig-krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, deren Lösung beim Kochen sich trübt, worauf das Filtrat beim Abdampfen ein gummiartiges Salz hinterlässt. Nach Desfosses neutralisiren 100 Thle. Solanin 10,98 Thle. Schwefelsäure.

### Solanidin.

Die Zersetzungsproducte des Solanins, welche durch Einwirkung von Säuren entstehen, sind von Gmelin und unabhängig von ihm von Zwenger entdeckt, aber noch unvollständig untersucht. Nach Zwenger ist das Solanidin eine starke Base. Nach Gmelin ist seine Formel  $= C_{52}H_{42}O_4$ ; es soll nach ihm nach folgendem Schema entstehen:



Er fand nämlich bei drei Versuchen, dass sich aus 100 Thln. Solanin 65,1 bis 65,4 Thle. Traubenzucker ( $C_{12}H_{12}O_{12}$ ) bildeten, die Formel verlangt 64,3 Thle. Dagegen stimmen die Resultate der Elementaranalyse des Solanidins selbst wenig mit der berechneten Formel; er fand 81,9 und 82,0 Kohlenstoff auf 10,6 und 10,8 Wasserstoff (berechnet 80,8 Kohlenstoff auf 10,9 Wasserstoff, ob die Differenz bedingt ist durch Unreinheiten der nach Gmelin leicht zersetzbaren Substanz, bleibt zu untersuchen). Besser würde für das Solanidin die Formel  $C_{60}H_{46}O_4$  passen, (berechnet 82,2 Kohlenstoff auf 10,5 Wasserstoff); diese Formeln haben aber keinen Werth, so lange nicht die Formel des Solanins selbst genau ermittelt und sicher festgestellt ist.

Abweichend von der gewöhnlichen Spaltungsweise der Glucoside wäre es, dass hier zugleich Sauerstoff aufgenommen und das Solanidin also nicht durch einfache Spaltung, sondern durch gleichzeitige Oxydation entstanden wäre.

Wird Solanin mit überschüssiger verdünnter Säure gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit bald, es scheiden sich Krystalle aus, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt; zuweilen bildet sich ein harzartiger Absatz, der aber beim Uebergiessen mit Wasser vollkommen krystallinisch erstarrt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung der Säure mit Solanidin; löst man das Salz in Wasser, so fällt Ammoniak daraus das reine Solanidin fast vollständig in krystallinischen Flocken, die frisch gefällt selbst in kochendem Alkohol nur schwierig löslich sind, nach dem Trocknen an der Luft sich aber leicht darin lösen (Gmelin). Nach Zwenger ist das Solanidin kaum löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, und lässt sich aus diesen



Lösungen leicht krystallisirt erhalten; die Lösung schmeckt bitter und reagirt alkalisch; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es diese roth. Das Solanidin färbt sich schon bei 100° C. gelblich, und verliert dabei an Gewicht, der Zusammensetzung nach unter Verlust der Elemente des Wassers; die Formel  $C_{52}H_{40}O_2$  erfordert 84,8 Kohlenstoff und 10,87 Wasserstoff, nach der Formel  $C_{60}H_{44}O_2$  berechnet sich 85,7 Kohlenstoff und 10,5 Wasserstoff; der durch Erwärmen veränderte Körper gab bei der Analyse 84,0 und 85,1 Kohlenstoff auf 10,7, resp. 10,9 Wasserstoff. Bei stärkerem aber vorsichtigem Erhitzen sublimirt das Solanidin fast vollständig ohne Zersetzung in schönen Krystallen.

Das Solanidin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet mit denselben leicht krystallisirbare Verbindungen, die in Säure haltendem Wasser wenig löslich sind, aus absolutem Alkohol aber leicht in ausgebildeten Krystallen und rein erhalten werden.

Das Chlorwasserstoff-Solanidin giebt mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz.

Gmelin erhielt die Chlorwasserstoffverbindung des Solanidins,  $C_{52}H_{42}O_4 \cdot HCl$ , aus dem beim Auflösen von rohem Solanin in Salzsäure bleibenden Rückstand, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol in wohlausgebildeten farblosen und glänzenden Krystallen erhalten ward. Eine nähere Untersuchung des Solanidins ist noch nicht gegeben. Fe.

**Solanin von Spatzier, Kartoffel-Solanin.** Pflanzenapatit von Döbereiner. Wird der ausgepresste Saft der Kartoffelknollen mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia mit etwas organischer Substanz; nach Buchner enthält der Niederschlag eine geringe Menge Solanin. Die angeführten verschiedenen dem Niederschlag gegebenen Namen sind daher wenig passend.

**Solanoleïnsäure, Solanostearinsäure.** Werden zerriebene Kartoffeln ausgepresst, so enthält der über dem Stärkmehl sich abscheidende fast klare Saft etwas Fett gelöst, was sich bei längerem Stehen abscheidet und dann zu Boden setzt, oder beim Aufkochen der Flüssigkeit von dem Eiweissgerinnsel eingeschlossen wird, aus welchem es durch Ausziehen mit Aether erhalten wird; wird die ätherische Lösung concentrirt, so scheidet sich ein wachsartiger Körper,  $C_{36}H_{30}O_7$ , in feinen Nadeln aus, er ist in Aether oder Alkohol wenig löslich, schmilzt noch nicht bei 270° C., wird durch Kalilauge nicht angegriffen. Die abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Abdampfen ein weiches bei 42°,5 C. schmelzendes Fett; dieses enthält nur freie Fettsäuren, seine alkoholische Lösung reagirt sauer, es löst sich in kaustischem wie in kohlensaurem Alkali und zeigt keine Reaction auf Glycerin. Durch Umkrystallisiren aus wasserhaltendem Alkohol wird daraus eine bei 52° C. krystallisirende Fettsäure erhalten, deren alkoholische Lösung durch fractionirte Fällung mit essigsaurem Blei eine bei 58° C. schmelzende nicht näher untersuchte Fettsäure gab, neben einer bei 50° C. schmelzenden, welche die Formel  $C_{30}H_{30}O_4$  haben soll, ihr Silbersalz ist  $AgO \cdot C_{30}H_{29}O_3$ ; Eichhorn nennt sie Solanostearinsäure; ob sie mit der Stillistearinsäure identisch ist, ob sie sich in Palmitinsäure und eine Säure von niedrigerem Atomgewicht zerlegen lässt, ist nicht untersucht.



Aus dem Gemenge, welches bei 52° C. schmilzt, wird neben den beiden angegebenen festen Fettsäuren noch eine flüssige Fettsäure erhalten, von Eichhorn als Solanoleinsäure bezeichnet; ihre alkoholische Lösung wird von Bleizuckerlösung nicht gefällt; weiter ist sie nicht untersucht (Eichhorn<sup>1)</sup>).

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die Untersuchung des Kartoffelfettes zu unvollständig ist, um danach zu entscheiden, ob die Solanoleinsäure und Solanostearinsäure Gemenge sind oder einfache Körper, ob sie eigenthümliche Säuren sind oder nicht. Fe.

**Solanum.** Von dieser Pflanzengattung, zur Familie der *Solaneen* gehörend, kommen verschiedene Species in Anwendung. Am wichtigsten ist für uns das *Solanum tuberosum*, eine Pflanze, deren wurzelartige Knollen, die Kartoffeln, durch Anbau und Benutzung so ausserordentlich wichtig sind.

Das *Solanum tuberosum* soll in Chili und Montevideo sich wild finden, seine Cultur ging wahrscheinlich von den Gebirgen Chilis aus, pflanzte sich längst der Andeskette fort, und gelangte von da nordwärts nach Peru, Quito und Neu-Granada. Von hier sollen die Knollen 1545 durch einen Sklavenhändler Hawkins nach Irland gebracht sein; 1584 ward die Kartoffelpflanze durch den Admiral Raleigh nochmals nach Irland gebracht; 1586 kam sie von Nordamerika durch Drake nach England. Gegen das Ende des 16. Jahrhunderts ward die Knolle von Irland nach Belgien gebracht; erst im Anfang des 18. Jahrhunderts verbreitete sich ihr Anbau in Deutschland. Die Pflanze wurde zuerst wohl nur in Gärten gezogen; im Grossen ward sie erst später angebaut, seit 1684 in England, 1717 in Sachsen, 1728 in Schottland, 1738 in Preussen. Die Kartoffeln, die jetzt in vielen Gegenden oft nur in zu vorwiegender Weise die Grundlage der Ernährung bilden, konnten lange nicht allgemeinen Eingang finden. Erst nach der Hungersnoth von 1771 auf 1772 sollen sie allgemeiner benutzt sein, da man mehr und mehr sich überzeugt hatte, dass sie ein ebenso wichtiges wie wohl-schmeckendes Nahrungsmittel seien. Heutigen Tages ist der Anbau der Kartoffeln über alle Theile der Erde verbreitet, und man kann mit Humboldt behaupten, dass ausser den Cerealien, deren Anbau seit undenklichen Zeiten stattfindet, die Einführung keiner anderen Pflanze von solcher Bedeutung gewesen ist, wie die der Kartoffelpflanze. Unstreitig hat der allgemeine Anbau dieser Pflanze einen wohlthätigen Einfluss auf das allgemeine Volkswohl gehabt, aber es haben sich seit etwa 15 Jahren bei eiper in manchen Gegenden zu ausschliesslich betriebenen Kartoffelcultur nicht geringe Uebelstände gezeigt in Folge der oft in grosser Ausdehnung auftretenden Kartoffelkrankheit. Man kann auch nicht verkennen, dass die Kartoffel allein ihren chemischen Bestandtheilen nach das Brod nicht ersetzen kann, dass eine ausschliessliche Ernährung damit deshalb nothwendig nachtheiligen Einfluss auf das körperliche Wohl haben muss, wie sich dies in Irland so wie in manchen Gegenden Deutschlands gezeigt hat.

Von den verschiedenen Theilen des *S. tuberosum* finden nur die Knollen Anwendung, die Blüthen und das Kraut haben noch keine weitere Benutzung gefunden.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 227; Pharm. Centralbl. 1852, S. 938; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 521.

Die Blüthen der Kartoffeln sollen einen gelben Farbstoff enthalten, der auf Baumwolle ein lebhaftes Gelb von mittlerer Haltbarkeit giebt (Schwarz<sup>1)</sup>). Das Kraut der Kartoffelpflanze ist nicht näher untersucht; C. Sprengel<sup>2)</sup> fand in dem reifen fast blätterlosen lufttrockenen Kraut 4,7 Proc. Asche (s. in der Tab. S. 56 unter I.). Hertwig<sup>3)</sup> fand in 100 Asche nur 7 lösliche und 93 unlösliche Salze, nämlich:

4,7 kohlenaures Kali (mit schwefelsaurem Kali und kohlen-
saurem Natron),
2,3 Chlornatrium,
48,7 kohlen-sauren Kalk,
3,8 Magnesia,
5,7 phosphorsauren Kalk,
1,3 phosphorsaures Eisenoxyd,
2,7 phosphorsaure Thonerde,
29,8 Kieselsäure.

Way und Ogston<sup>4)</sup> haben das Kraut der blühenden (II.) und der abgeblühten (III. S. 56) Pflanze untersucht.

Nach Boussingault<sup>5)</sup> ward von 1 Hectare Feld 2870 Kilogrm. grünes oder 790 Kilogrm. trockenes Kartoffelkraut erhalten (neben 12400 Kilogrm. Knollen). Das getrocknete Kraut enthält in 100 Thln.: 44,8 Kohlenstoff, 5,1 Wasserstoff, 2,3 Stickstoff und 17,8 Asche.

Der fortgesetzte Anbau der Kartoffeln hat nach Cultur- und Bodenverhältnissen viele Spielarten und Varietäten der Knollen hervorgebracht, die zum Theil einzelnen Gegenden eigenthümlich sind. Die wichtigeren chemischen Bestandtheile der Knollen sind ausser Wasser Stärkmehl und eiweissartige Stoffe; die Quantität der einzelnen Stoffe wechselt sehr bedeutend, im Mittel kann man annehmen, dass 100 Thle. frischer Kartoffeln enthalten:

Stärkmehl . . . . .	20,0
Fette und Zucker . . . . .	1,3
Eiweiss und eiweissartige Körper . . . . .	1,5
Pektin und Faserstoff . . . . .	1,7
Säuren und Salze . . . . .	1,0
Wasser . . . . .	74,0.

Das Stärkmehl der Kartoffeln ist ausgezeichnet durch seine Form und Grösse (s. Stärkmehl); seine Menge zeigt sehr starke Schwankungen nach Boden- und Culturverhältnissen so wie nach dem Alter der Kartoffeln, die im Herbst am reichsten daran sind, während mit der Entwicklung von Keimen der Stärkmehlgehalt sich wesentlich vermindert. Der Gehalt an Stärkmehl wechselt aber selbst im Herbst in den verschiedenen Sorten von 12 bis 25 Proc., nach Lüdersdorff zwischen 9 und 24 Proc.; entsprechend dem steigenden Stärkmehlgehalt vermindert sich der Wassergehalt, und damit steigt natürlich das specifische Gewicht der Kartoffeln von 1,06 bis 1,13. Für manche Verwendungen, so bei der Mastung, namentlich für die Fabrikation von Branntwein oder Stärkezucker, kommt hauptsächlich der Gehalt der Knollen an Stärkmehl in Betracht, und ihr Werth ist um so grösser je reicher sie daran sind;

<sup>1)</sup> Journ. f. techn. Chem. Bd. VII, S. 332. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. VIII, S. 270. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 97. — <sup>4)</sup> Journ. of Roy. Agric. Soc. Vol. XI, Pars II; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 671. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. II, p. 308.

nach Versuchen von Berg<sup>1)</sup>, von Lüdersdorf<sup>2)</sup>, von Balling<sup>3)</sup> und von Pohl<sup>4)</sup> lässt sich nun aus dem specifischen Gewicht der Knollen der Gehalt an Stärkmehl, so wie an trockener Substanz überhaupt berechnen.

Balling giebt folgende Tabelle:

Specif. Gewicht .	1,061 bis 1,068	1,069 bis 1,074	1,075 bis 1,082	1,083 bis 1,096	1,097 bis 1,106	1,107 bis 1,114	1,115 bis 1,119	1,120 bis 1,129
I . . . . .	16	18	20	22,5	24	26	27	28
II . . . . .	9	11	13	15,5	17	19	20	21

Um nun nach dieser Tabelle den Gehalt einer Kartoffel an trockener Substanz zu finden, multiplicirt man das gefundene specifische Gewicht derselben mit der unter diesem in der Horizontalreihe I stehenden Zahl; oder mit der in Horizontalreihe II stehenden Zahl, um den Gehalt an Stärkmehl zu finden.

Sei z. B. das specif. Gewicht = 1,110 gefunden, so enthält die Kartoffel

$$1,110 \times 26 = 28,7 \text{ Proc. trockene Substanz, oder}$$

$$1,110 \times 19 = 21,1 \text{ Proc. Stärkmehl.}$$

Nach Pohl berechnet sich aus dem specifischen Gewicht  $d$  die Trockensubstanz  $T$ :

$$T = 16,49 + (d - 1,060) \cdot 245;$$

und der Stärkmehlgehalt:

$$S = 9,009 + (d - 1,060) \cdot 245.$$

Für den gewöhnlichen Gebrauch kann man in der ersten Formel 16,5 statt 16,49, und in der zweiten 9 statt 9,009 setzen.

Pohl hat nun mit Hülfe der angegebenen Formeln folgende Tabelle berechnet, die mit seinen Versuchen hinreichend genau übereinstimmt.

Specif. Gew.	Gehalt an trockener Substanz	Differenz für 0,001 specif. Gew.	Gehalt an Stärke	Differenz für 0,001 specif. Gew.
1,060	16,50		9,00	
1,065	17,73	0,246	10,23	0,246
1,070	18,95	0,244	11,45	0,244
1,075	20,18	0,246	12,68	0,246
1,080	21,40	0,244	13,90	0,244
1,085	22,63	0,246	15,13	0,246
1,090	23,85	0,244	16,35	0,244
1,095	25,08	0,246	17,58	0,246
1,100	26,30	0,244	18,80	0,244
1,105	27,53	0,246	20,03	0,246
1,110	28,75	0,244	21,25	0,244
1,115	29,98	0,246	22,48	0,246
1,120	31,20	0,244	23,70	0,244
1,125	32,43	0,246	24,93	0,246
1,130	33,65	0,244	26,15	0,244

Der Gehalt der Kartoffeln an trockener Substanz (ungefähr 16 bis

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. LXV, S. 48. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 445 u. Bd. XXII, S. 137. — <sup>3)</sup> Gährungschemie. Prag 1845, Bd. II, S. 54 u. Supplbd. S. 43 — <sup>4)</sup> Ber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. Bd. VIII, S. 42.



28 Proc.) lässt sich natürlich auch direct durch Trocknen der in Scheiben geschnittenen Kartoffeln bei 100° C. finden; dieser Gehalt — 6 giebt annähernd den Gehalt der Kartoffeln an Stärkmehl; hierbei muss man aber ganze Scheiben der Kartoffeln nehmen, weil die äusseren Zellen mehr Stärkmehl enthalten als die inneren.

Das specifische Gewicht derselben Kartoffelsorte, selbst auf dem gleichen Felde erwachsen, variirt; um das mittlere specifische Gewicht eines grösseren Quantums Kartoffeln zu erfahren, genügt es nicht das einiger weniger Knollen zu bestimmen, sondern man muss es bei einer grösseren Menge untersuchen. Fresenius und Schulze<sup>1)</sup> verfahren so, dass sie 6 bis 12 Kartoffeln in eine gesättigte Kochsalzlösung bringen, auf welcher sie schwimmen; man setzt dann vorsichtig so viel Wasser zu, bis etwa die Hälfte der Kartoffeln zu Boden sinkt, die andere aber jetzt in der Flüssigkeit schwimmt; nach Entfernung der Kartoffeln bestimmt man mittelst eines Aräometers das specifische Gewicht der Flüssigkeit, und hat damit das der Kartoffeln; man kann diese Operation mit anderen Kartoffeln leicht wiederholen, wobei man nach Bedarf eine concentrirte Kochsalzlösung oder Wasser zusetzt. Es ist wesentlich, die Kartoffeln von Erde gereinigt anzuwenden, durch Umrühren die Flüssigkeiten, Salzlösung und Wasser, gut zu mengen und zugleich die den Knollen anhängenden Luftbläschen zu entfernen.

Um bei grösseren Quantitäten von Kartoffeln das durchschnittliche specifische Gewicht zu erfahren, verfährt Pohl so, dass er auf einer Wage 15 bis 20 Pfund Kartoffeln auf einmal in der Luft wägt (die Wage muss bei dieser Belastung auf  $\frac{1}{2}$  Loth noch einen deutlichen Ausschlag geben); an einem Haken, der an der unteren Seite der Schale befindlich ist, hängt zu gleicher Zeit an einem Metalldraht ein hinreichend grosses Netz; dieses Netz ist schon bei der ersten Wägung der Kartoffeln in der Luft in Wasser eingetaucht; die Kartoffeln werden dann in das Netz gebracht und unter Wasser gewogen. Das absolute Gewicht der Kartoffeln, dividirt durch den bei der Wägung im Wasser gefundenen Gewichtsverlust, giebt bekanntlich das specifische Gewicht.

Nach Boussingault giebt 1 Hectare Ackerland 13000 bis 27000 Kilogrm. Kartoffeln; nach Angabe von Payen 20000 bis 36000 Kilogrm. Knollen, und darin 3500 bis 6000 Kilogrm. Stärkmehl; nach Payen gab 1 Kilogrm. Saatkartoffeln eine Ernte von 32 bis 58 Kilogrm. Knollen.

Die Kartoffeln enthalten nach Boussingault 0,1 bis 0,2 Proc. Fett, nach Liebig 0,07 Proc., nach Eichhorn<sup>2)</sup> 0,04 bis 0,08 Proc.; das Fett findet sich in grösserer Menge in der Schale (etwa die Hälfte des Gehalts der ganzen Kartoffel) als in der inneren Masse; das Fett der Schalen ist, nach ihm, auch flüssiger, als das im Innern der Kartoffel enthaltene Fett, welches im Saft gelöst ist; das Fett soll keine Glyceride enthalten, sondern ein Gemenge eines wachsartigen Körpers,  $C_{36}H_{70}O_2$ , mit mehreren fetten Säuren sein; Eichhorn glaubt mindestens drei eigenthümliche Säuren abgeschieden zu haben, eine bei 58° C. oder höher schmelzende Säure, eine bei 50° C. schmelzbare, die Solanostearinsäure, und eine flüssige Solanoleinsäure (s. d. Art. S. 51).

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 436.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 227; Pharm. Centralbl. 1852, S. 938.



Bekanntlich hat seit etwa 15 Jahren bei den Kartoffeln sich eine Krankheit gezeigt, die zuerst das Kraut ergreift, bald auch die Knollen zerstört; nach Winkler's nicht erwiesener Angabe giebt der faule Theil der Kartoffeln bei der Destillation mit Kalk Nicotin. Man hat viele Hypothesen über die Ursache dieser Krankheit aufgestellt, so wie eine unendliche Masse von Vorschlägen zur Verhütung derselben gemacht, die erhaltenen Resultate sind aber durchaus ungenügend; wir müssen es den landwirthschaftlichen Schriften überlassen, diesen so vielfach besprochenen Gegenstand weiter zu behandeln.

Die chemischen Untersuchungen der kranken Kartoffeln haben bis jetzt keine Resultate gegeben, die auf die Ursache dieser Erscheinung schliessen liessen.

Nach dem Keimen findet sich in den Kartoffeln eine geringe Menge Solanin, mehr in den Keimen selbst (s. Solanin).

Way und Ogston<sup>1)</sup> haben die Asche der Knollen zu verschiedenen Perioden des Wachsthum untersucht, nämlich während (IV.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Asche der lufttrockenen Substanz . . .	4,8	1,6	2,2	0,6	0,6	0,7	—
Asche der bei 100° C. getrockneten Substanz . . . . .	—	13,7	15,0	3,5	2,8	3,0	—
Wasser in 100 lufttrockener Substanz	—	88,4	85,1	80,7	78,3	73,0	—
Kali . . . . .	2,9	10,0	11,4	50,9	50,9	50,9	36,5
Natron . . . . .	—	—	—	—	—	2,4	8,6
Kalk . . . . .	61,2	29,9	37,0	4,5	3,8	2,6	2,2
Magnesia . . . . .	10,2	5,4	6,0	5,7	3,9	4,2	3,1
Eisenoxyd . . . . .	1,2 <sup>2)</sup>	3,9	3,8	0,3	2,1	1,0	2,5
Schwefelsäure . . . . .	5,1	4,6	5,1	1,7	3,3	3,2	4,4
Kieselsäure . . . . .	16,7	2,2	8,2	5,4	1,2	0,9	3,1
Kohlensäure . . . . .	—	11,5	14,1	11,0	7,3	12,1	16,6
Phosphorsäure . . . . .	0,7	6,6	2,3	15,1	17,7	17,1	12,2
Chlorkalium . . . . .	—	21,1	Spur	5,0	9,0	—	—
Chlornatrium . . . . .	—	4,8	12,1	0,3	0,9	5,4	1,6
Kohle und Sand . . . . .	—	—	—	—	—	—	9,0

<sup>1)</sup> Journ. of the Roy. Agric. Soc. Vol. XI, Pars II; Jahresber. v. Lieb. u. Kopp 1850, S. 671.

<sup>2)</sup> Nebst 1,0 Thonerde und 0,9 Manganoxyd.

und nach dem Blühen (V.) der Pflanze, und nachdem sie vertrocknet (VI.) war. Walz <sup>1)</sup> giebt die Analyse der Asche verschiedener Sorten (VII., VIII. und IX.); ebenso Moser <sup>2)</sup> (X. und XI.). Schulz-Fleeth <sup>3)</sup> hat die Asche einer Reihe von Kartoffelsorten meistens von Sandboden untersucht und zwar zuerst die Asche der ganzen Kartoffeln (XII. bis XVIII.), dann die Asche der Schalen von den gekochten Kartoffeln einiger dieser Sorten (XIX. bis XXI.), so wie die Asche des beim Auswaschen der zerriebenen Kartoffeln zurückbleibenden unreinen Faserstoffs (XXII. bis XXV.), und die Asche des durch Auspressen der Kartoffeln erhaltenen Saftes, der durch Erhitzen vom Eiweiss befreit und dann filtrirt war (XXVI. und XXVII.). Griepenkertl hat die Asche von gesunden und von kranken Kartoffeln untersucht; er fand bei beiden den Aschengehalt der getrockneten Kartoffeln zwischen 4,6 und 6,0 schwankend (der Wassergehalt ist meistens bei kranken Kartoffeln etwas grösser als bei gesunden); die Asche gesunder (XXVIII.) und kranker (XXIX.) Kartoffeln zeigte keinen bedeutenden Unterschied.

VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
—	—	1,0	1,1	1,2	1,0	1,0	1,2
—	—	4,3	5,8	5,0	3,9	4,4	4,3
—	—	76,0	80,1	78,4	74,7	77,4	72,7
35,1	30,6	66,6	63,6	57,4	51,7	55,3	63,0
5,8	2,1	—	—	—	—	—	—
2,1	4,3	1,6	1,8	0,8	1,1	1,0	0,5
2,7	3,1	3,7	4,3	2,5	4,1	4,6	4,6
1,8	4,2	0,8	0,4	0,4	0,5	0,3	0,4
3,3	3,3	4,6	3,9	2,7	6,4	3,0	2,4
3,0	3,1	1,3	0,2	0,5	1,2	1,0	0,3
17,1	18,9	—	—	—	—	—	—
20,7	18,2	17,5	18,6	16,7	15,8	18,4	20,4
—	—	1,1	4,1	18,3	17,5	15,2	8,1
1,8	1,5	2,9	3,1	0,5	1,5	1,1	0,3
6,6	11,5	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XX, S. 216. — <sup>2)</sup> Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Bd. XI, S. 667; Jahresber. v. Lieb. u. Kopp 1853, S. 580. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 266; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 666.

	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX. (von XIII.)	XX. (von XIV.)	XXI. (v. XVIII.)
Asche der lufttrockenen Substanz . . . . .	1,0	0,5	1,0	—	—	—
Asche der bei 100° C. getrockneten Substanz . . . . .	3,6	2,6	4,4	8,7	10,3	9,7
Wasser in 100 lufttrockener Substanz . . . . .	72,0	79,0	76,3	—	—	—
Kali . . . . .	65,0	53,0	65,9	72,8	68,1	69,6
Natron . . . . .	—	—	—	—	—	—
Kalk . . . . .	1,6	3,5	1,3	7,3	8,9	12,7
Magnesia . . . . .	3,2	3,9	4,0	7,0	6,0	7,0
Eisenoxyd . . . . .	0,5	2,3	0,6	2,4	3,0	3,0
Schwefelsäure . . . . .	2,9	5,0	0,4	0,4	0,4	0,3
Kieselsäure . . . . .	0,6	1,5	0,4	1,9	3,4	2,6
Kohlensäure . . . . .	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure . . . . .	19,1	25,5	15,0	2,9	3,7	3,5
Chlorkalium . . . . .	6,3	3,9	12,1	3,2	4,3	1,1
Chlornatrium . . . . .	0,7	1,3	0,1	1,9	2,0	—
Kohle und Sand . . . . .	—	—	—	—	—	—

Die Asche der frischen Kartoffeln beträgt etwa 1 bis 2 Proc., sie besteht grösstentheils aus löslichen, namentlich Kalisalzen; Herapath<sup>1)</sup> erhielt mit verschiedenen Kartoffelsorten folgende Resultate:

100 Thle. Kartoffeln enthalten:					
in frischem Zustande an Asche . .	1,3	1,0	1,3	1,1	0,9
in trockenem Zustande „ „ . .	4,8	3,6	4,4	3,5	4,0
darin sind lösliche Salze . . . . .	68,9	83,2	84,7	84,0	86,7
„ „ unlösliche Salze . . . . .	31,1	16,8	15,3	16,0	13,3
In den löslichen Salzen sind:					
Kohlensäure . . . . .	21,0	16,7	21,4	18,1	13,3
Schwefelsäure . . . . .	2,8	4,9	3,2	5,6	6,8
Phosphorsäure . . . . .	5,7	8,9	3,8	6,7	11,4
Kali . . . . .	53,5	54,2	55,6	53,7	53,0
Chlorkalium . . . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	2,1
In den unlöslichen Salzen sind:					
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0,8	2,0	3,0	1,9	2,3
Kohlensaure Magnesia . . . . .	3,5	0,3	1,3	2,6	0,6
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	3,3	0,7	3,8	5,4	2,8
Phosphorsaure Magnesia . . . . .	9,2	12,3	7,5	3,5	7,6

Ausserdem enthält die Asche Spuren Natronsalze, Eisenoxyd und Kieselsäure.

*Solanum dulcamara*. Die Stengel dieser Pflanze, *Stipites dulcamarae*, sind officinell (s. Bittersüss, Bd. II, 2, S. 1.).

*Solanum Lycopersicon* L. ist nur unvollständig untersucht; die Blätter sollen einen in Wasser löslichen alkalischen Stoff enthalten; die hochroth gefärbten säuerlichen Früchte, die sogenannten Liebes- oder Paradiesäpfel, *Pommes d'amour*, *Tomatoes*, enthalten freie Säure,

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Quart.-Journ. T. II, p. 4; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 683.

XXII. (von XIII.)	XXIII. (von XII.)	XXIV. (von XVII.)	XXV. (von XVIII.)	XXVI. (von XIII.)	XXVII. (von XII.)	XXVIII.	XXIX.
1,0	1,3	0,9	0,7	—	—	—	—
—	—	—	—	36,5	23,4	—	—
—	—	—	—	—	—	78,9	79,6
18,6	22,5	5,8	8,5	58,9	60,3	55,4	55,8
—	—	—	—	—	—	—	—
42,7	39,3	59,3	50,0	1,0	0,9	2,3	1,5
7,9	6,7	8,1	7,4	4,2	2,7	4,2	3,0
0,9	0,9	1,2	1,0	0,2	0,3	0,5	1,0
—	—	—	—	4,0	3,2	4,7	5,9
4,4	2,5	3,5	2,1	0,1	Spur	3,6	4,7
—	—	—	—	—	—	—	—
22,1	25,8	20,0	27,7	18,1	14,4	16,4	16,7
3,2	2,2	2,3	3,2	13,4	18,1	12,4	11,3
—	—	—	—	—	—	—	—

nach früheren Angaben Aepfelsäure, nach Bertagnini Citronensäure, wahrscheinlich Solanin neben flüchtigem Oel, Schleimzucker u. s. w.

Verschiedene andere Solanumarten sollen noch Solanin besonders in den Früchten enthalten neben Aepfelsäure (?), so *S. mammosum*, *S. nigrum* und *S. verbascifolium*, welche Pflanzen aber nicht näher untersucht sind.

Fe.

**Solaröl.** Unter diesem Namen kommen ganz verschiedenartige Schiefer- und Theeröle im Handel vor; hauptsächlich werden die weniger flüchtigen Oele so bezeichnet, während die leichter flüchtigen als Photogen, Hydrocarbür u. s. w. bezeichnet werden.

**Solfataren** werden die Krater erloschener oder ausgebrannter Vulcane genannt, welche dadurch an die früheren Eruptionen erinnern, dass sich noch Dämpfe und Gase verschiedener Art entwickeln, wodurch sich an den Wänden der Spalten zuweilen feste Mineralien absetzen, vorzüglich Schwefel, Salmiak u. a.

**Solfatarit** nannte Shepard <sup>1)</sup> den Natronalaun wegen des Vorkommens in der Solfatara bei Neapel.

**Sommervillit** hat Brooke <sup>2)</sup> eine Varietät des Melilith vom Vesuv genannt, welche auch für Vesuvian gehalten, sich von diesem durch die basische Spaltbarkeit, geringere Härte und geringeres specifisches Gewicht, so wie durch vollkommenen Glasglanz unterscheidet.

K.

**Sommit**, Nephelin von Monte Somma am Vesuv (s. Eläolith).

**Sonchus.** Eine zu den Cichoriaceen gehörende Pflanzengattung. C. Sprengel <sup>3)</sup> hat *S. arvensis* L. und *S. oleraceus* unter-

<sup>1)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XVI, p. 203. — <sup>2)</sup> Journ. of Sc. Literat. and Arts. T. XVI, p. 274. — <sup>3)</sup> Journ. f. techn. u. ökon. Chem. Bd. IX, S. 17; Bd. X, S. 36.



sucht. Er fand in *S. arvensis*, während des Blühens gesammelt, 86,0 Thle. Wasser und 1,19 Thle. Asche; die Pflanze enthält ausserdem Bitterstoff, Wachs, Harz, etwas freie Säure u. s. w. *S. oleraceus* enthält im blühenden Zustande 90,0 Thle. Wasser, 1,48 Thle. Asche.

100 Theile der Asche enthalten ausser Spuren von Thonerde und Eisenoxyd:

	<i>S. arvensis.</i>	<i>S. oleraceus.</i>	
Kali . . . .	21,9	29,3	
Natron . . .	13,7	18,6	
Kalk . . . .	27,0	18,8	
Magnesia . .	4,6	1,6	
Kieselsäure .	3,0	2,8	
Schwefelsäure	15,1	6,1	
Phosphorsäure	8,6	15,3	
Chlor . . . .	6,0	7,4.	<i>Fe.</i>

**Sonnenblumen.** Die gewöhnliche Sonnenblume, *Helianthus annuus* L., *Helianthus tuberosus* s. *Topinambour* soll aus Peru und Mexico stammen. Die junge Pflanze enthält nach Dessaignes Asparagin; John fand im frischen Mark der Stengel Aepfelsäure und Citronensäure, Kali- und Kalksalze Medullin (Cellulose) und andere Stoffe. Das Sonnenblumenmark, hat nach Schaffner's<sup>1)</sup> Analyse, die Zusammensetzung der Zellensubstanz. In der Wurzel ist, nach Braconnot, Inulin enthalten. Die Stengel, Blätter und Blumen hinterlassen 10,8 Proc. Asche, davon sind 4,5 in Wasser löslich, und 6,3 darin unlöslich.

Die Samen von *Helianthus*, welche einen nussartigen milden Geschmack haben, und gestampft in Amerika zu Brod verbacken werden sollen, sind von Ludwig und Kromeyer<sup>2)</sup> näher untersucht, sie erhielten aus dem entschälten Samen eine eigenthümliche Säure, die Helianthsäure (s. unten), 40 Proc. fettes Oel (s. d. Art. S. 62), nicht krytallisirbaren Zucker, dem Inulin ähnliche Körper, die durch das Kochen mit verdünnter Säure die Eigenschaft erlangen, aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul abzuscheiden; Legumin, Mulder's Substanz des hornartigen Pflanzenalbumins, Zellensubstanz, und ein gallertartiges Gemenge verschiedener Substanzen (s. unten). 100 entschälte Samenkörner gaben 4,19 Asche, davon nur 0,38 in Wasser löslich (phosphorsaures Kali, Chlorkalium, keine Natronsalze) und 3,81 in Wasser unlöslich (phosphorsaurer Kalk und Magnesia und Spuren Schwefelsäure).

Die schwarzen Schalen der Samen, dem Gewicht nach die Hälfte der ganzen Samen etwa ausmachend, enthalten einen nicht näher untersuchten Farbstoff, Oxalsäure, zum Theil an Kali, zum Theil an Kalk gebunden, Aepfelsäure oder eine ihr ähnliche Säure und Legumin. Zucker und Helianthsäure liessen sich nicht in den Schalen nachweisen, der bräunlich violette Farbstoff ist jedoch vielleicht ein Zersetzungsproduct aus dieser Säure. Die Asche der Schalen enthält hauptsächlich kohlensaures Kali und Kalk, etwas Magnesia und Eisenoxyd.

Die Helianthsäure gehört zu der gleichen Classe von Gerbsäuren, wie Caffeeegerbsäure, welche die Eisenoxydsalze grün färben, die Leimlösung

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 150.

<sup>2)</sup> Archiv d. Pharm. [3.] Bd. CXLIX, S. 1 u. S. 285.

aber nicht fällen. Ihre Formel ist im trockenen Zustande  $C_{14}H_8O_8$  oder  $HO.C_{14}H_8O_7$ ; sie steht daher auch ihrer Zusammensetzung nach der Caffeegebersäure,  $C_{14}H_8O_7$  (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 630), sehr nahe, so wie auch dem isomeren Carthamin,  $C_{14}H_8O_7$  (s. d. Art.); sie unterscheidet sich von der Caffeegebersäure ausser in der Zusammensetzung auch dadurch, dass sie unter Einfluss von Sauerstoff und Alkali nicht Viridinsäure bildet wie diese.

Zur Darstellung der Helianthsäure werden die entschälten Kerne fein-gerieben, mit starkem Weingeist einige Male ausgekocht; diese Auszüge werden, nachdem sich beim Stehen etwas fettes Oel abgeschieden hat, in einem Strom von Wasserstoffgas abdestillirt; beim Erkalten des Rückstandes scheidet sich eine gallertartige Masse ab (s. unten), worauf die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Bleizuckerlösung gefällt wird. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat wird nochmals mit essigsaurem Blei gefällt, wieder mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt und zuletzt das farblose Filtrat im Wasserbade verdampft. Die Helianthsäure bildet so eine wenig gefärbte amorphe Masse, die ein schwach gelbliches fast weisses Pulver giebt. Die Helianthsäure wird nicht feucht an der Luft, löst sich aber leicht in Wasser und Alkohol, und ist unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie und färbt sich dann braun unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Caffee, bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich brenzliche saure Dämpfe. Concentrirte Salzsäure färbt die Helianthsäure erst beim Erwärmen roth; concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken diese Färbung schon in der Kälte; beim Erhitzen mit diesen Säuren wird der Körper zerstört. Verdünnte Säuren spalten die Helianthsäure in gährungsfähigen Zucker und einen sauren Körper, der durch kohlen-saures Blei gefällt und durch Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff in farbloser wässriger Lösung erhalten wird. Beim Abdampfen an der Luft färbt die Flüssigkeit sich schnell, namentlich bei Zusatz von Alkalien wird die Lösung roth bis violett, zuletzt schmutzig braun. Ob die Samenschalen ihre Farbe diesem Zersetzungsproducte der Helianthsäure verdanken, bleibt zu untersuchen.

Salpetersaures Silberoxyd giebt mit Helianthsäure eine geringe weisse Färbung, auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich Silber zum Theil als Metallspiegel ab. Leimlösung und Ferrocyankalium fällen die Säure nicht. Eisenchlorid giebt eine schöne dunkelgrüne Färbung, durch Ammoniak ins Violette übergehend.

Die reinen Alkalien färben die Säurelösung sogleich gelb, ohne sie zu fällen; Kalkwasser giebt einen gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag, der in Berührung mit überschüssigem Kalkwasser und Sauerstoff sich braun färbt. — Neutrales und basisch-essigsaures Blei fällen die Säure schön hellgelb, der Niederschlag enthält  $PbO.C_{14}H_8O_7$ .

Der aus dem alkoholischen Auszug der Samenkerne nach dem Abdestilliren und Erkalten sich abscheidende Körper löst sich in siedendem Alkohol, schwillt in Wasser zu einem seifenleimartigen Körper an, und wird durch Säuren coagulirt; die gallertartige Masse scheint ein Gemenge zu sein von Helianthsäure, verbunden mit einem Proteinkörper und einer Alkaliseife.

*Fe.*

Sonnenblumenmark s. d. vorigen Art. S. 60.

**Sonnenblumenöl, Sonnenblumensamenöl** ist ein fettes Oel, welches durch Pressen aus den Samen der Sonnenblumen, *Helianthus annuus* L., gewonnen wird, die man in verschiedenen Ländern eigens zu diesem Zwecke cultivirt. Der Samen wird vor dem Pressen enthülst. Kalt gepresst liefert er 5 bis 6 Proc., warm gepresst aber nahe an 40 Proc. Oel. Es ist hellgelb, von mildem Geruch und Geschmack, erstarrt bei  $-16^{\circ}\text{C}$ . Specif. Gewicht bei  $15^{\circ}\text{C}$ . = 0,9262. An der Luft trocknet es langsam aus. Man gebraucht es als Nahrungsmittel und zum Brennen. Der Presskuchen dient zur Fütterung des Viehes. Wp.

**Sonnenstein** s. Oligoklas, Bd. V, S. 674.

**Sonntagssalz** heisst in den Salinen zuweilen das feste grobkrySTALLINISCHE Salz, welches in den Soggepfannen vom Sonnabend bis Montag bei dem langsamen Verdampfen in dichten und grossen Krystallen sich ausscheidet.

**Sonoragummi** ist eine Art von Gummilack, welche von *Mimosa cerifera*, einem in Mexico einheimischen, unter dem Namen *Tzinacancuittaquahuitt* oder *Tlahoitolquahuit* bekannten Baume stammt und durch den Stich einer Coccusspecies erzeugt wird. Es scheint schon längere Zeit von den dortigen Aerzten als Excitans angewendet zu sein und wurde von ihnen *Tzinacancuittate* (*Stercas vespertilionum*) genannt. Nach Léon Soubeiran<sup>1)</sup> bildet es Stücke von verschiedener Grösse, ist leicht zerbrechlich, auf der Oberfläche matt, auf dem Bruche glänzend braungelb, von bitterem schwach adstringirendem Geschmack. Man bemerkt darin zahlreiche unregelmässige Zellen, worin eingetrocknete Larven und entwickelte Insecten. Wp.

**Soolen, Soolquellen, Salzsoolen, Sources salées, Saltwaters.** Chlornatriumhaltende Quellen, welche zur Gewinnung von Kochsalz, Siedesalz oder Soolensalz dienen.

**Sooranjee.** Die einen eigenthümlichen Farbstoff enthaltende Wurzel von *Morinda citrifolia* (s. Morindin, Bd. V, S. 381).

Sorbamid }  
Sorbamilid } s. bei Sorbinsäure von Hofmann, S. 65.

**Sorbin. Sorbit.** Eine Zuckerart, zu den sogenannten nicht gährungsfähigen gehörend. Formel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ ; also isomer mit dem getrockneten Traubenzucker und Milchzucker; (1852) von Pelouze<sup>2)</sup> entdeckt. Dieser Zucker wird aus den reifen Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia* erhalten, daher sein Name; ob das Sorbin sich in dem frischen Saft schon fertig gebildet findet, ist nicht nachgewiesen. Pelouze hatte die Vogelbeeren, die gegen Ende September gesammelt waren, zerquetscht und ausgepresst, und den so gewonnenen Saft 13 bis 14 Monate hindurch in Schüsseln an der Luft stehen lassen; die klare Flüssigkeit ward von dem Bodensatz abgegossen und zur Syrupconsistenz einge-

<sup>1)</sup> Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. XXVIII, p. 196. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXXIV, p. 377; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXV, p. 222; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 47; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 654.



dampft, worauf das Sorbin herauskrystallisirte; durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge ward noch mehr davon erhalten. Die braunen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Hülfe von Kohle leicht vollständig entfärbt.

Das reine Sorbin bildet ausgezeichnet schöne und regelmässige durchsichtige farblose Krystalle, nach Berthelot dem rhombischen System angehörend, meistens Rectanguläroctaëder:  $\bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty$  mit  $0P$ ; über  $0P$  ist  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 38^\circ 49'$ ,  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 37^\circ 7'$ ; die Flächen zwischen  $0P$  und  $\bar{P} \infty$  sind abgestumpft durch  $m\bar{P} \infty$  ( $m\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 164^\circ 20'$ ). Die Krystalle haben bei  $15^\circ \text{C.}$  ein specif. Gewicht von 1,654; sie krachen zwischen den Zähnen, schmecken rein süß vollkommen wie Rohrzucker. Das Sorbin löst sich in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser; die concentrirte Lösung hat ein specif. Gewicht von 1,372 bei  $15^\circ \text{C.}$ , ist also etwas dichter als Rohrzuckersyrup, dem sie sonst vollkommen gleicht. Die wässrige Lösung von Sorbin polarisirt das Licht nach links; für den rothen Lichtstrahl ist die Ablenkung einer Lösung von 0,2391 Sorbin in 0,7609 Wasser:  $[\alpha]_r = -35^\circ 97'$  bei  $5^\circ \text{C.}$ ; das Rotationsvermögen scheint durch Temperaturerhöhung nur wenig zuzunehmen, durch Einwirkung verdünnter Säure verändert sich die Ablenkung nicht merkbar. In absolutem Alkohol löst sich beim Sieden sehr wenig Sorbin, das sich beim Erkalten wieder in Octaëdern abscheidet. Bis zum Schmelzen erhitzt, nimmt das Sorbin nicht an Gewicht ab; stärker erhitzt entwickeln sich sauer reagirende Wasserdämpfe, und es bleibt Pyrosorbinsäure (s. S. 64) zurück; wird das Sorbin auf Platinblech stark erhitzt, so verhält es sich wie gewöhnlicher Zucker, es zeigt den Geruch nach Caramel, und hinterlässt zuletzt eine voluminöse Kohle.

Verdünnte Schwefelsäure verändert das Sorbin auch bei längerem Kochen damit nicht; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es sogleich, es färbt sich schnell rothgelb und schwärzt sich schon bei gelindem Erwärmen. Mit Salpetersäure erhitzt giebt es Oxalsäure, und zwar über die Hälfte seines Gewichtes.

Gelöstes Sorbin färbt sich mit Alkali versetzt schnell gelb unter Entwicklung eines Geruchs nach gebranntem Zucker, eine Lösung von 1 Thl. Sorbin in 2000 Thln. Wasser wird durch Kali noch merklich gelb gefärbt. Das wässrige Sorbin löst Baryt, Bleioxyd und Kalk, die Lösungen riechen beim Erwärmen nach gebranntem Zucker. Das Sorbin löst Kupferoxydhydrat, die tiefblaue Lösung scheidet nach einiger Zeit Kupferoxydul ab; auf eine Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali wirkt das Sorbin schon in der Kälte reducirend. In wässriger Lösung mit Bierhefe zusammengebracht verändert das Sorbin sich nicht, auch nicht wenn es zuerst mit verdünnter Schwefelsäure gekocht war.

Eine Lösung von neutralem oder basisch-essigsauerm Blei wird von Sorbin nicht getrübt, nur bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein Niederschlag. Durch Zusatz einer schwach ammoniakalischen Lösung von essigsauerm Bleioxyd zu überschüssigem Sorbin wird ein weisser Niederschlag erhalten, der bei  $100^\circ \text{C.}$  getrocknet sich schwach gelblich färbt, und den Geruch nach Caramel zeigt; er hat die Zusammensetzung  $4\text{PbO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_9$ .

Mit Chlornatrium giebt das Sorbin eine in mikroskopischen wie es scheint würfelförmigen Krystallen sich ausscheidende Verbindung.



Berthelot <sup>1)</sup> giebt an, dass er durch Einwirkung von Weinsäure auf Sorbin bei 100° C. eine Verbindung, Sorbitartrinsäure, erhalten habe; er sagt nichts von den Eigenschaften und der Zusammensetzung derselben.

### Pyrosorbinsäure.

Sorbinsäure von Pelouze (die davon zu unterscheidende Sorbinsäure von Hofmann s. folgd. Art.), nach ihm  $C_{32}H_{18}O_{15}$ , bildet sich beim Erhitzen von Sorbin für sich. Wird dieser Zucker einige Zeit auf 150° bis 180° C. erhitzt, so bleibt ein dunkelrother Rückstand, der hauptsächlich aus dieser Säure besteht. Um sie zu reinigen, löst man die geschmolzene Masse in Kali oder Ammoniak, und fällt die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure; die intensiv rothen Flocken werden ausgewaschen und getrocknet. Die Pyrosorbinsäure ist eine amorphe, ganz dunkelroth oder schwarz erscheinende Masse, sie ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und in verdünnten Säuren; sie löst sich in alkalischen Flüssigkeiten zu sepiafarbigen Lösungen, die selbst bei grosser Verdünnung noch braun gefärbt erscheinen. Die pyrosorbinsauren Salze von Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser löslich, sie geben mit den löslichen Salzen von Baryt, Kalk, Thonerde, Eisen, Zinn, Gold und Platin verschieden intensiv gefärbte gelblichrothe voluminöse Niederschläge; mit schwefelsaurem Kupferoxyd bilden sie einen gelblich grünen, in Ammoniak mit intensiv grüner Farbe löslichen Niederschlag. Die Nickeloxydulsalze werden röthlich braun, die Kobaltoxydulsalze ockerbraun gefällt, der Nickelniederschlag ist löslich in Ammoniak, während der Kobaltniederschlag darin unlöslich ist. Das pyrosorbinsaure Bleioxyd hat die Formel  $3 PbO \cdot C_{32}H_{18}O_{15}$ . Fe.

Sorbinsäure von Hofmann (die davon verschiedene Sorbinsäure von Pelouze s. oben Pyrosorbinsäure unter Sorbin). Eine stickstofffreie organische Säure. Formel:  $C_{12}H_8O_4$  oder  $HO \cdot C_{12}H_7O_3 = \left. \begin{matrix} C_{12}H_7O_2 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ . Diese Säure (1859) von Hofmann <sup>2)</sup> entdeckt, bildet sich durch Umlagerung der Moleküle aus dem isomeren Vogelbeeröl (s. unter *Sorbus aucuparia*) beim Erwärmen mit festem Alkali oder mit Säuren. Wird das Oel zuerst gelinde mit festem Kalihydrat erwärmt, die Masse in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die nach einigen Augenblicken zu einer Krystallmasse erstarrt. Dieselbe Säure bildet sich, wenn man das Vogelbeeröl längere Zeit mit concentrirter Salzsäure kocht, oder wenn man es in concentrirter Schwefelsäure löst, einige Zeit gelinde erwärmt und dann durch Zusatz von Wasser fällt.

Die Sorbinsäure wird durch Umkrystallisiren am besten aus schwachem Alkohol (1 Vol. Alkohol, 2 Vol. Wasser) gereinigt; sie krystallisirt leicht in zolllangen weissen Nadeln, die geruchlos sind, sie lösen sich nicht in kaltem, aber leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser erhitzt, schmilzt die Sorbinsäure schon beim Sieden des Wassers, die trockene Säure schmilzt erst bei 134°,5 C.; sie erstarrt

<sup>1)</sup> Jahresber. v. Kopp. u. Will. 1857, S. 507.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 129; Compt. rend. T. XLVIII, S. 297.

langsam weit unterhalb des Schmelzpunktes; bei höherer Temperatur verflüchtigt sich die Säure ohne Zersetzung.

Wird Sorbinsäure mit Phosphorperchlorid oder sorbinsaures Kali mit Phosphorchlorid erhitzt, so bildet sich Sorbylchlorid, im reinen Zustande  $C_{12}H_7O_2Cl$ ; es zersetzt sich bei der Destillation grösstentheils; durch Alkohol wird es zersetzt unter Bildung von Sorbinsäure-Aether, mit Ammoniakgas bildet es Sorbamid (s. unten), mit Anilin bildet sich Sorbanilid, das beim Lösen in Wasser als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt.

Beim Erhitzen mit Barythydrat bildet sich kohlen-saurer Baryt und ein flüchtiger und flüssiger aromatischer Kohlenwasserstoff, der nicht näher untersucht ist.

Die Sorbinsäure ist eine starke Säure, sie zersetzt leicht die kohlen-sauren Salze; die sorbinsauren Salze sind  $RO.C_{12}H_7O_3$  oder  $C_{12}H_7O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ R \end{matrix} \right.$ ; die sorbinsauren Alkalien sind leicht löslich in Wasser, das Kali- und Natronsalz schwierig krystallisirbar; ihre concentrirten Lösungen fällen weder die Chloride von Barium, Strontium und Magnesium, noch schwefelsaures Kobaltoxydul; mit Chlorcalcium geben sie erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag; auf Zusatz von Alaunlösung fällt in der Kälte nur Sorbinsäure, beim Kochen sorbinsaure Thonerde; ähnlich verhält sich Chromalaun. Weiter werden amorph gefällt: Eisenoxydulsalz schmutzig gelb, Eisenoxydsalz gelb, schwefelsaures Nickeloxydul grünlich, essigsäures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid weiss, schwefelsaures Kupferoxyd licht-bläulich-grün. In schwefelsaurem Manganoxydul und Zinkoxyd entstehen nach einiger Zeit weisse krystallinische Niederschläge.

Sorbinsaures Aethyloxyd,  $C_{16}H_{12}O_4 = C_4H_8O.C_{12}H_7O_3$ , bildet sich beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Sorbinsäure mit Salzsäuregas, Waschen und Trocknen der Flüssigkeit über Chlorcalcium. Es bildet sich auch bei Einwirkung von Alkohol auf Sorbylchlorid. Der Sorbinsäureäther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmen aromatischem, an Benzoëäther erinnernden Geruch; er ist leichter als Wasser und siedet bei  $195^{\circ},5$  C.

Wird der Sorbinsäureäther mit wässrigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf  $120^{\circ}$  C. erhitzt, so bildet sich Sorbamid,  $C_{12}H_9NO_2 = C_{12}H_7O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$ ; es bildet weisse, leicht schmelzbare Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen, und beim Erhitzen mit wässrigen Flüssigkeiten leicht in sorbinsaures Ammoniak übergehen.

Sorbinsaures Ammoniumoxyd ist sehr leicht löslich, es krystallisirt in langen Nadeln, die an der Luft bald Ammoniak verlieren.

Sorbinsaurer Baryt,  $BaO.C_{12}H_7O_3$ , wird dargestellt durch Sieden einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit kohlen-saurem Baryt; die neutrale Lösung scheidet das Salz beim Verdampfen, besser bei Zusatz von Alkohol, in krystallinischen Schuppen ab. Das Salz löst sich in siedendem Wasser kaum leichter als in kaltem; weniger als in Wasser löst es sich in Alkohol.

Sorbinsaurer Kalk kann wie das Barytsalz dargestellt werden, dem es auch in seinen Eigenschaften gleicht, oder durch Fällern von sorbinsaurem Ammoniak mit Chlorealcium aus hinreichend concentrir-

ten Lösungen; es scheidet sich dann in kurzer Zeit als krystallinischer Niederschlag ab.

Sorbinsaures Silberoxyd,  $\text{Ag O} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_7 \text{O}_3$ , wird durch Fällen von salpetersaurem Silber mit sorbinsaurem Ammoniak als ein weisser unlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag erhalten. Fe.

Sorbinsäure von Pelouze, Pyrosorbinsäure s. unter Sorbin, S. 64.

Sorbit hat man das Sorbin als nicht gährungsfähigen Zucker genannt wegen der Aehnlichkeit in dieser Beziehung mit Mannit.

Sorbitartrinsäure s. unter Sorbin, Einwirkung von Weinsäure, S. 64.

*Sorbus aucuparia*, Vogelbeerbaum. Ein zu den Rosaceen gehörender, in Deutschland sehr verbreiteter Baum. Die Blumen, die Rinde von Stamm und Wurzeln sollen beim Destilliren mit Wasser blausäurehaltende Producte geben; die Rinden sollen ausserdem Gerbstoff und Bitterstoff enthalten (Grassmann). Näher als diese Theile des Baumes sind seine Früchte, in Büscheln vereinigte Beeren, untersucht, die im Herbst eine schön rothe Färbung annehmen. Diese Beeren enthalten besonders im unreifen Zustande viele freie Pflanzensäuren, Citronsäure, Weinsäure und Aepfelsäure; die letztere ist am reichlichsten in den Beeren zu der Zeit, wenn sie rosenroth gefärbt erscheinen, vorher enthalten sie mehr Weinsäure, bei weiterem Reifen verschwindet die Aepfelsäure wie es scheint auch wieder; welche Veränderungen hier vorgehen ist nicht nachgewiesen. Ausser diesen Säuren wird aus dem Vogelbeersaft noch ein nicht gährungsfähiger Zucker, Sorbin (s. d. Art.), erhalten; doch enthalten die Beeren auch gährungsfähigen Zucker, denn selbst der Saft unreifer Beeren (in Giessen Mitte August gesammelt) ging freiwillig in regelmässige weinige Gährung über, und bei der Destillation von 100 Vol. Saft wurden 4 Vol. Brantwein von 50 Proc. erhalten, der reinschmeckend war, und sich von Kirschwasser kaum unterscheiden liess. Nach dem Brantwein destillirt eine milchige Flüssigkeit über, aus der sich in einigen Tagen eine geringe Menge eines Stearoptens in kleinen glänzenden Krystallen absetzt (Liebig). Man stellt in verschiedenen Gegenden, in Norddeutschland, in Tyrol u. a. a. O. auch aus dem Saft reifer Vogelbeeren Brantwein dar. Liebig schlägt vor den Vogelbeersaft zur Kartoffelmaische zu setzen, um zu versuchen, ob dadurch nicht ein reinerer weniger Fusel enthaltender Brantwein erhalten würde.

Wird der zur Abscheidung von Aepfelsäure mit Kalk versetzte Vogelbeersaft abgedampft, so zeigt sich ein höchst stechender die Augen stark reizender Geruch; wird das Abdampfen in einem Destillationsapparat vorgenommen, so ist das Destillat sauer, und beim Stehen scheidet sich ein saurer ölartiger Körper, Vogelbeeröl oder Parasorbinsäure<sup>1)</sup> aus. Wird der Rückstand in der Blase mit etwas Schwefelsäure versetzt, so wird bei wiederholter Destillation noch mehr von dem sauren Oel erhalten. Um dieses auch aus der destillirten wässrigen Flüssigkeit abzuscheiden, wird diese mit kohlsaurem Natron

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 129; Compt. rend. T. XLVIII, p. 297.



neutralisirt, eingedampft, und der Salzlückstand mit mässig verdünnter Schwefelsäure zersetzt, auf der Salzlösung sammelt sich dann die Säure als eine Oelschicht. Das so erhaltene Vogelbeeröl ist nun schwach gelb oder mehr oder weniger braun gefärbt, zur Reinigung wird es rectificirt, dabei fängt es etwas über  $100^{\circ}\text{C.}$  an zu sieden, die Temperatur steigt aber bald auf  $200^{\circ}\text{C.}$ , und dann langsam auf  $225^{\circ}\text{C.}$  Das Destillat ist nun das reine Vogelbeeröl, ein saurer Körper, dem Hofmann daher den Namen Parasorbinsäure giebt; das erste Destillat scheidet sich in zwei Schichten, die obere ist wasserhaltende Säure, auf einer wässerigen Lösung der Säure schwimmend; über  $200^{\circ}\text{C.}$  ging die reine Säure über, im Rückstand blieb eine harzige Substanz.

Die Parasorbinsäure hat die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ , ist eine wasserklare ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichen, verdünnt nicht unangenehmen aromatischem Geruch; concentrirt riechen die Dämpfe unangenehm, fast betäubend; das Oel hat ein specif. Gewicht von 1,068 bei  $15^{\circ}\text{C.}$ ; es siedet constant bei  $221^{\circ}\text{C.}$ , der grössere Theil destillirt unverändert über, ein kleiner Theil bleibt aber jedes Mal selbst beim Destilliren im Wasserstoffgasstrom als harzartiger Rückstand. Die Säure löst sich ziemlich reichlich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether, die Lösungen reagiren sauer. Die Säure löst sich leicht in wässerigen kaustischen Alkalien, wie in Kalk- und Barytwasser, und in den kohlensauren Alkalien, ohne aber Kohlensäure auszutreiben; diese Lösungen hinterlassen beim Abdampfen einen amorphen harzartigen Rückstand. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbersalz versetzt einen weissen gallertartigen Niederschlag, der sich am Licht bald schwärzt. Die alkalische Lösung der Parasorbinsäure verändert sich beim Kochen selbst mit überschüssigem Alkali nicht; Zusatz von Säure scheidet die ölige Säure unverändert ab; wird diese aber mit festem Kalihydrat erwärmt oder mit wässerigen Säuren erhitzt, so verwandelt sie sich in eine isomere krystallisirbare Säure die Sorbinsäure (s. d. Art.).

Fe.

Sorbyl. Das Radical  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2$  der Sorbinsäure von Hofmann (s. d. Art.).

Sorbylchlorid s. Sorbinsäure von Hofmann S. 65.

Sordawalit von Sordawala in Finnland, woselbst das Mineral als Saalband eines im Gneisse aufsetzenden Doleritganges vorkommt, ist amorph, derb, Platten und Trümmer bildend, hat muschligen Bruch, ist bräunlichschwarz bis schwärzlichgrün mit leberbraunem Strich, wachs- bis glasartig glänzend, undurchsichtig, spröde, hat die Härte = 4,0 bis 4,5, das specif. Gewicht = 2,55 bis 2,62. Es schmilzt vor dem Löthrohr ruhig zur schwarzen Kugel und wird von Säuren unvollkommen zersetzt. Nordenskiöld <sup>1)</sup> fand darin 49,4 Kieselsäure, 13,8 Thonerde, 18,17 Eisenoxydul, 10,67 Magnesia, 2,68 Phosphorsäure, 4,38 Wasser, Wandesleben <sup>2)</sup> dagegen 47,70 Kieselsäure, 16,65 Thonerde, 21,32 Eisenoxyd, 10,21 Magnesia, 2,26 Phosphorsäure.

K.

<sup>1)</sup> Bidrag S. 86. — <sup>2)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 842.



*Sorghum saccharatum* W. *Holcus saccharatus* L. Sorgho, Zuckersorgho, chinesisches Zuckerrohr, Zuckermoorhirse, *Imphee* (L. Wray), Kao-lien <sup>1)</sup>.

Auf den Sorgho, eine dem Welschkorn (*Zea maïs*) ähnliche Pflanze, ist in der neuesten Zeit vielfach die Aufmerksamkeit der Zuckerfabrikanten und Landwirthe gerichtet worden. Den ersteren versprach sie einen Ersatz für die Zuckerrübe, den letzteren ein neues Material zur Branntweinbrennerei und bei dem so häufig eintretenden Mangel an Grünfutter einen reichen und ausserordentlich vortheilhaften Ersatz für dasselbe. Die gemachten Mittheilungen beziehen sich offenbar nicht immer auf dieselbe Pflanze, wir betrachten daher hauptsächlich diejenige Species, mit welcher die meisten Versuche angestellt wurden, indem wir die an anderen Species gemachten Erfahrungen, insoweit es klar am Tage lag, dass wirklich mit anderen Species experimentirt wurde, gelegentlich begeben.

Die ersten Beobachtungen über das *Sorghum saccharatum* wurden von dem Jesuitenmissionär du Halde aus der chinesischen Provinz Le Chuen gemacht, worauf im Jahre 1851 Montigny, französischer Generalconsul in Shanghai, der geographischen Gesellschaft zu Paris Samen von Sorgho schickte, welchem er den Namen „chinesisches Zuckerrohr“ gab. Der Samen wurde in Frankreich besonders durch Vilmorin und David Beauregard, Mitglied der Akklimatisationsgesellschaft, verbreitet. 1854 wurde durch die Vermittlung des D. J. Browne, der im Auftrage der *Patent office of Washington* eine Reise durch das südliche Europa unternahm behufs der Aufsuchung von für die landwirthschaftliche Cultur der vereinigten Staaten sich eignenden Pflanzen, eine grosse Quantität von Vilmorin gezogener Samen nach Washington gesandt, wo die genannte Behörde alsdann vielfache und ausgedehnte Versuche mit dem Sorgho veranlasste, welche sämmtlich die vortheilhafte Verwerthung der Pflanze für die Industrie wie für die Landwirthschaft bestätigten.

Wir haben von den vielen gegebenen Abhandlungen hier nur die wichtigsten angeführt und entnehmen das die chemischen Verhältnisse der Pflanze Betreffende hauptsächlich der schätzbaren Abhandlung Gössmann's, indem wir die Resultate anderer Forscher anreihen.

Die von den Blättern befreite Pflanze, das Sorghumrohr, besteht aus 78,9 Thln. Wasser, 10,2 Thln. löslichen Bestandtheilen, 8,2 Thln. Cellulose, 0,4 bis 0,5 Thln. unlöslichen Salzen und Cerosin. Dieser letztere wachsartige Stoff ist ungleich auf der Oberfläche der Pflanze vertheilt, findet sich jedoch hauptsächlich auf den Theilen der Pflanze, welche durch den scheidenartigen Theil der Blätter verdeckt sind. Nach Olcott erhält man in Algier etwa 69 Pfund Cerosin vom Morgen und es lässt sich, gemischt mit etwas Talg, zu schön brennenden Kerzen verarbeiten. Beim Verkohlen des entblätterten Rohres erhielt Gössmann 0,71 Proc. unorganische Bestandtheile. Der alkalisch rea-

<sup>1)</sup> Henry S. Olcott, *Sorgho and Imphee, the new chines and african sugar canes*. Saxton. New York 1857. — Vilmorin, *Recherches de sorgho sucré* 1854. — Stansbury, *the chines. sugar-canes*. New York 1857. — James F. C. Hyde, *the chines. sugar-canes*. Boston 1857. — J. Lovring, *the chines. sugar-canes*. Philadelphia 1858. — A. Goessmann, *Journ. f. Landwirthschaft, von Henneberg. Neue Folge*. Bd. I, S. 294. 1858. — Habich, *Polyt. Centralbl.* 1858, S. 1647. — Löffler, *das chinesische Zuckerrohr*. Braunschweig 1859.

girende Rückstand bestand aus phosphorsaurem Kalk und Magnesia, Kalk, Magnesia, Natron und Kali verbunden mit Kohlensäure und Chlor, beim Behandeln mit Mineralsäure hinterblieb Kieselerde. Kali war vorherrschender als Natron.

Die Blätter, welche keinen Zucker enthalten, hinterlassen beim Verbrennen 2,07 Proc. unorganische Bestandtheile, vorzugsweise aus Kieselerde und alkalischen Erden (CaO.MgO) bestehend, und enthalten 27 Proc. Feuchtigkeit.

Die Aschenbestandtheile der ganzen Pflanze sind von J. Elwert (Assistenten am chemischen Laboratorium in Stuttgart) ermittelt worden. Die hierzu verwendeten Pflanzen waren von der Sorghumspecies, welche in Amerika unter dem Namen *Broom Corn* (Besenkorn<sup>1)</sup>) angebaut wird und sich durch die vielfach getheilte, längere Rispe vom chinesischen Zuckerrohr unterscheidet. Die erhaltenen Zahlen sind folgende: 100 Kilogramm der grünen Pflanze, entsprechend 15,5 trockener, geben 1,379 Kilogramm Asche bestehend aus

20,3	Kali
4,7	Natron
21,4	Kalk
2,2	Chlor
1,9	Schwefelsäure
8,0	Phosphorsäure
14,1	Kohlensäure
16,5	Kieselsäure
10,5	Sand, Spuren von Eisen
<hr/>	
100,00.	

Hiervon sind löslich in Wasser:

20,3	Kali
4,7	Natron
2,2	Chlor
1,9	Schwefelsäure
3,4	Phosphorsäure
3,3	Kieselsäure.

Löslich in Salzsäure: 21,4 Kalk, 14,1 Kohlensäure, 4,6 Phosphorsäure. Unlöslich blieben: 13,2 Kieselsäure und 10,5 Sand.

Der durch Auspressen der Pflanze erhaltene Saft schmeckt sehr süß, hat einen krautartigen Beigeschmack, ist grünlich gelb, trübe, reagirt frisch schwach sauer und hat ein specif. Gewicht von ungefähr 1,07 (9 bis 9 $\frac{1}{2}$ ° B.) bei 19° C. Er siedet bei 101° bis 101 $\frac{1}{2}$ ° C., beginnt bei 65° bis 70° C. sich zu trüben und ein eiweissartiges Coagulum abzuscheiden, ohne sich jedoch völlig zu klären, was erst bei längerem Kochen geschieht. Bei 20° bis 25° C. sich selbst überlassen, beginnt er bald zu gähren. Beim Abdampfen hinterläßt er, nach dem Abschäumen der ausgeschiedenen eiweissartigen Bestandtheile einen durchsichtigen zähen süßschmeckenden Rückstand, welcher keine Spur von Krystallisation zeigt und bei Anwendung nicht vollständig gereifter Exemplare Stärkereaction giebt. Bei vollständig gereiften Exemplaren erhielt Gössmann nur Rohrzucker, und zwar 9 bis 9,56 Procent. Nach den Untersuchungen von Reihlen und Fehling enthielt der Saft des Besenkornes von nicht völlig reifen Pflanzen neben 4 Proc.

<sup>1)</sup> Fleischmann, Nordamerik. Landwirth. Frankfurt 1848, S. 159.

Rohrzucker 10 Proc. Schleimzucker. Lüdersdorff fand im Saft des chinesischen Zuckerrohrs bei einem Totalzuckergehalt von 7,5 Proc. denselben aus gleichen Theilen Rohr- und Fruchtzucker bestehend, und Bergemann fand darin gar keinen Rohrzucker, sondern 11,3 Proc. Fruchtzucker. Aus diesem und aus den ausführlichen Untersuchungen des Dr. Jackson <sup>1)</sup> geht hervor, dass die Pflanze in den ersten Lebensstadien nur Traubenzucker neben Stärkmehl enthält, während mit Vollendung der Reife alles Stärkmehl verschwindet und sich alsdann nur Rohrzucker vorfindet. An indifferenten Stoffen enthält der Saft schleimige stickstoffhaltige Theile, Chlorophyll, Gummi und eiweissartige Verbindungen. Obgleich die Menge der letzteren nicht auffallend gross ist, so hält er doch mehr davon als hinreichend ist, eine vollständige Entmischung des Saftes herbeizuführen, d. h. eine Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker und dann in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken. Löffler führt noch als allein in dem *Sorghum saccharatum* enthalten eine „Sorghosäure“ und eine „wahre Sorghosäure“ (?) an, welche letztere süsslich herbe schmeckt und Seide gelb färben soll. Im Uebrigen ist die chemische Natur dieser Doppelsäure noch nicht erklärt.

Olcott fand den Saft bestehend aus 15,2 Zucker, 1,0 Salze und organischen Bestandtheilen (Eiweiss, Pflanzenfaser, Gummi, Chlorophyll u. s. w.) und 83,8 Wasser. Die Salze ergaben sich als:

0,750 Kalisalze, mit Kohlensäure, Essigsäure, Chlor und Schwefelsäure verbunden,

0,218 saurer phosphorsaurer Kalk und Magnesia, und

0,012 Kieselerdehydrat, gemischt mit Eisenoxyd und Manganoxyd.

Die Asche des Saftes enthält, nach Gössmann, an in Salzsäure unlöslichen Bestandtheilen 0,0015 Proc. Kieselsäure, löslich waren:

0,219 phosphorsaurer Kalk und Magnesia, nebst Spuren von Eisen

0,310 Alkalien, vorzugsweise Kali

0,069 Schwefelsäure

0,065 Chlor

0,079 Phosphorsäure

---

0,742.

Es entspricht dies nahezu 0,309 Proc. Salzen, von denen wieder 0,13 Proc. als reine Alkalien zu berechnen sein würden. Wahrscheinlich enthält der Saft geringe Mengen von Oxalsäure und Weinsäure (?).

Die ausgepressten Pflanzen (Basse), welche zur Papierfabrikation verwendet werden können, geben, nach Olcott's Angaben, 1,6 Proc. Asche, bestehend aus:

8,10 schwefelsaurem Kali

9,60 schwefelsaurem Natron

11,80 Kalk

9,80 Magnesia

28,70 Schwefelsäure

13,42 Phosphorsäure

3,70 Chlor

14,40 Kieselsäure

0,68 Spuren von Eisenoxyd, Kohlensäure u. Verlust

---

100,00.

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. Neue Folge. Bd. XII. S. 1649.



Die Aehren des Sorgho sind rispenartig, grünlich gelb in der Blüthezeit, und werden bei vorschreitender Reife gelb. Die Deckblätter der Blüthen sind bei vollständiger Reife der Samen rothbraun, bei durchfallendem Lichte violettroth. Der Farbstoff in diesen Pflanzentheilen scheint grünlich constant zu sein, löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether, ist ziemlich unlöslich in reinem und angesäuertem Wasser sowie in neutralen Salzlösungen; reine freie kohlen-saure Alkalien lösen ihn ziemlich leicht mit violetter Farbe, und verdünnte Säuren fallen ihn in einem lichten Roth (Gössmann).

Olcott giebt über den Farbstoff das Folgende an. Durch Behandeln der äusseren Samenhülle mit heissem Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Zinnchlorid und Alaun wird eine Reihe von Farben erhalten, die vom tiefsten Purpur bis zum hellsten Rosa abnimmt. Die erhaltenen Farben eignen sich sowohl zur Seiden- als Baumwollfärberei. Der Farbstoff ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol löst ihn mit tief rother Farbe auf, Aether glänzend roth, eine siedende Alaunlösung nimmt eine röthlich-lilla Farbe an, concentrirte Schwefelsäure löst ihn tief roth, Salzsäure röthlich orange, die Alkalien braun. Er zerfällt in zwei verschiedene färbende Principien (Sorghotin und Sorghin Löffler's); der eine Farbstoff ist roth, schwer löslich in Wasser und löslich in Weingeist, Aether, den Säuren und Alkalien und wird von Olcott Purpurholcine genannt. Der zweite, gelbe Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und den anderen Lösungsmitteln, lässt sich jedoch nicht wie das Purpurholcin aus seinen Lösungen niederschlagen, er hat den Namen Xantholcin erhalten und Olcott hielt ihn für identisch mit dem im Krapp enthaltenen Xanthin (?).

Löffler giebt in seiner Brochüre noch Verfahrungsweisen an, aus dem Sorgho, mit Ausnahme von Blau, fast sämmtliche andere bekannte wie nicht bekannte Farben und noch dazu in unendlichen Nuancen darzustellen, wodurch das chinesische Zuckerrohr, wenn wir ausserdem alle dort genannten und in Aussicht gestellten Anwendungen in Betracht ziehen, allerdings wie ein wahres Wunder- und Beglückungsgewächs für Industrie und Landwirthschaft erscheint.

Der eigentliche Samenkern ist gelblich, giebt ein gelblich weisses Mehl, was in Marseille und Lyon zu feinen Bäckereien benutzt werden soll. Es ist fett und stärkereich, enthält, nach Olcott, 10 bis 12 Proc. stickstoffhaltige Substanzen und 60 bis 66 Proc. Stärkemehl. Mit 12 bis 15 Thln. Wasser gekocht, bilden die Samen einen kleisterartigen Leim; mit Aether ausgezogen, liefern sie nicht unbedeutende Mengen Fett.

Gössmann erhielt aus 50 bis 60 Grm. gemahlenem Samen mehrere Grm. fester Fettsäure.

Werden Thiere mit dem Samen gefüttert, so nehmen ihre Knochen mit der Zeit eine rothe Farbe an.

Auch aus den Stengeln des Sorgho kann ein Farbstoff gewonnen werden, dessen Darstellung A. Winter <sup>1)</sup> gelehrt hat und den er „badi-sch Roth“ benennt. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man die frische Bagasse in Haufen, unter Vermeidung zu starker Erhitzung gähren lässt. Im Verlauf von etwa 14 Tagen ist die Masse

<sup>1)</sup> Allgemeiner deutscher Telegraph 1859, Nr. 22.



durch und durch roth bis rothbrann geworden. Man unterbricht nun die Gährung durch Trocknen der Stengel. Nach dem Zerkleinern werden dieselben mit kaltem Flusswasser übergossen und 12 Stunden lang der Ruhe überlassen. Die so ausgewaschene und ausgepresste Masse wird nun mit verdünnter Kali- oder Natronlauge vollständig erschöpft, die Lösung alsdann mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wo sich nach kurzer Zeit der Farbstoff in rothen Flocken ausscheidet, die man abfiltrirt und trocknet.

Der so erhaltene Farbstoff löst sich leicht in Weingeist, alkalischen Laugen, in verdünnten Säuren u. s. w., und man bedient sich zum Rothfärben und Bedrucken der Seide und Wolle der gewöhnlichen Zinnbeizen. Die damit erzeugten Farben sind sehr haltbar und werden weder durch das Sonnenlicht noch beim Waschen mit warmer Seifenlösung verändert.

Betrachten wir schliesslich die Wichtigkeit des Sorgho als Zuckerpflanze, so scheint es, als ob er dies nur für diejenigen Gegenden werde, die zwischen der Zone der Zuckerrübe und des Zuckerrohrs liegen. In den Klimaten, in welchen die Zuckerrübe gut geräth, pflegt der Betrag an unkrystallisirbarem Zucker im Sorghosafte zu sehr vorzuwiegen, der dann nicht allein den Ertrag des zu erhaltenden Zuckers verändert, sondern auch die Schwierigkeiten für dessen Abscheidung wesentlich vermehrt. Will man in solchen Gegenden den Sorgho cultiviren, so muss man ihn entweder auf Spiritus verarbeiten oder als Viehfutter, zu welchem er sich ganz vortrefflich eignet, verwenden. Die vortheilhafte Anwendbarkeit zu den letztgenannten Zwecken ersieht man daraus, dass Vilmorin angiebt, auf einer Hectare mit Sorgho etwa 32 Kilogramm Zucker erhalten zu können; Reihlen erhielt von der Hectare etwa 800 Kilogramm frischer Stengel. Was die Zuckerfabrikation aus Sorgho in Amerika betrifft, so scheint man bis jetzt dort vorherrschend darauf bedacht zu sein, mehr einen Syrup für den Hausbedarf des Farmers darzustellen, als die Fabrikation im Grossen zu betreiben. *Hl.*

### Spack s. Steinsalz.

Spadait nannte F. v. Kobell<sup>1)</sup> ein mit Wollastonit am Capo di Bove bei Rom vorkommendes amorphes, im Bruche muschligen bis splittriges blaurothes, wenig wachsartig schimmerndes, durchscheinendes und mildes Mineral, welches nach seiner Analyse die Formel  $\text{MgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_3)$ , die Härte = 2,5 hat. Vor dem Löthrohr schmilzt der Spadait ziemlich schwer zu einem emailähnlichen Glase und wird als Pulver leicht von concentrirter Salzsäure zersetzt, Kieselschleim abscheidend. *K.*

Spänkada, Spänkadaharz. Als Spännkåda oder Tuggkåda bezeichnet man im nördlichen Schweden ein dort sehr allgemein zum Kauen benutztes Harz, das die Zähne rein und den Mund frisch halten soll. Dieses Harz sitzt in Klumpen an den Stämmen der Fichten, und ist nur schwierig von dem ähnlichen Fichtenharz zu unterscheiden. Die im Bruch milchweisse Harzmasse wird unter warmem Wasser zusammengeknetet und dabei von anhängender Rinde befreit. Das Harz ist aussen bräunlich mit einem Stich ins Rosenrothe, innen ist es

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 467.

gelbbraun, wird an der Luft aber bald dunkler und röthlich; es ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, beim Kauen wird es zuerst weich, zeigt einen balsamischen zugleich aber auch einen sauren Geschmack, wird beim längeren Kauen rosenroth und spröde.

Dieses Harz enthält eine kleine Menge eines dickflüssigen ätherischen, von Terpentinöl ganz verschiedenen Oels, welches sich durch Destillation mit Wasser erhalten lässt, eine durch Wasser ausziehbare leicht veränderliche Säure und verschiedene Harze.

Wird das Kauharz mit Wasser ausgekocht, so scheidet sich beim längeren Stehen die Säure in hellrothgefärbten sternförmig gruppirten körnigen Krystallen ab. Die Säure verändert sich in Lösung an der Luft sehr leicht, wird daher die wässerige Lösung abgedampft, so bleibt ein brauner Rückstand, aus dem Wasser die Säure wieder löst unter Zurücklassung einer braunen harzartigen Masse. Man kann daher die Säure aus ihrer Lösung durch Bleiessig fällen, den Niederschlag in Alkohol vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzen; ein Theil der Säure geht hier in Lösung, ein anderer Theil fällt mit dem Schwefelblei nieder und kann durch Alkohol ausgezogen werden; beim Verdunsten der Lösung bleibt braun gefärbte Säure zurück.

Die Säure ist farblos krystallisirbar, löst sich schwierig in kaltem leichter in heissem Wasser, sie scheidet sich aber erst nach dem Eindampfen wieder ab. Die Säure löst sich leicht in Alkohol. Vorsichtig erhitzt schmilzt die Säure und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen Masse; sie wird bei der trockenen Destillation zersetzt, an der Luft verbrennt sie mit russender Flamme.

Die Säure schmeckt sauer, fast so stark wie Bernsteinsäure, sie zersetzt schon in der Kälte die kohlensauren Alkalien und neutralisirt Baryt und Kali vollständig; die Salze derselben mit den Alkalien und Erdalkalien lösen sich in Wasser mit gelber Farbe, Salzsäure fällt die Säure wieder aus diesen Lösungen.

Die Lösung der freien Säure fällt Eisenchlorid vollständig, essigsaures Kupferoxyd wird schmutziggrün gefällt; Bleiessig giebt auch in verdünnter Lösung einen schwefelgelben Niederschlag, Silbersalz wird weiss gefällt, der Niederschlag zersetzt sich am Licht schnell; neutrales essigsaures Blei wird nur in concentrirter Lösung gefällt, der Niederschlag ist aber in Wasser löslich.

Das mit Wasser ausgezogene Kauharz löst sich vollständig in Alkohol von 0,84 specif. Gewicht, aber nicht ganz in Aether; Wasser fällt aus der alkoholischen Lösung ein Pulver, das sich nicht mehr kauen lässt. Kalilauge verbindet sich mit dem Harz, mit einem Theil desselben bildet es eine in überschüssiger Lauge nicht lösliche, mit dem anderen lösliche Verbindung; das letztere Harz löst sich auch in Ammoniak (Berlin<sup>1)</sup>.

Fe.

Spagirische Kunst hiess wohl die Alchemie, weil sie trennt und vereinigt (von *σπάειν* trennen, und *ἀγείρειν* vereinigen).

Spaltungsflächen, Spaltungsrichtung s. Blätterdurchgang.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 404.

Spangrün s. Grünspan, grüner, Bd. III, S. 712. Nur die reinere Sorte von basisch-essigsaurem Kupferoxyd, welche durch Befeuchten von Kupferblechen mit Essig und Aussetzen an die Luft gewonnen wird und auch unter dem Namen englischer oder deutscher Grünspan im Handel vorkommt, nicht aber die durch Schichten von Kupferblech mit Weintrebern bereitete gewöhnlich als blauer oder französischer Grünspan bezeichnete Farbe wird Spangrün genannt; es dient bisweilen als Wasser- und Oelfarbe, meist aber als bestes Material zur Darstellung des Schweinfurter Grüns (s. Bd. III, S. 705).

V.

Spaniolitmin nennt Kane einen in sehr geringer Menge im Lackmus enthaltenen stickstofffreien Farbstoff (s. Lackmus Bd. IV, S. 754).

Spanisch Gelb. Mit diesem Namen wird auch wohl das Auripigment bezeichnet.

Spanische Fliegen s. Canthariden.

Spanische Kreide wird auch der Speckstein genannt.

Spanisches Weiss, *blanc d'Espagne*, syn. für das früher als Schmincke gebrauchte basisch-salpetersaure Wismuthoxyd.

Spannung der Dämpfe s. unter Dampf.

Sparadrap. Mit Wachsmasse getränkte Leinwand oder Papierstreifen; man erhält sie durch Eintauchen in die flüssige Masse und Abtropfenlassen des überflüssigen Fettes.

Sparagmit wurde von Esmark der Quarzfels vom Berge Belling u. a. O. in Norwegen genannt, welcher Chlorit und Talk beigemengt enthält.

K.

Spargel werden die essbaren Sprossen von *Asparagus officinalis* genannt, sie enthalten Asparagin neben den gewöhnlichen Pflanzensubstanzen. Werden die getrockneten Spargelsprossen ausgepresst und getrocknet mit Alkohol behandelt, so soll sich darin ein fettes Oel lösen, welches beim Abdampfen zurückbleibt; das Spargelöl hat die Consistenz von weichem Fett, ist dunkelgrün, wird in der Sonne leicht gelblich, riecht eigenthümlich aromatisch, schmeckt fade, löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, in jedem Verhältniss in Aether und fetten Oelen; es löst sich auch in wässerigen Alkalien und in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure (Latour de Trie und Rozières<sup>1)</sup>).

Spargelsamen. Diese Samen sind von v. Bibra<sup>2)</sup> untersucht; sie enthalten 15,2 durch Aether, 8,0 durch Alkohol und 10,0 durch Wasser ausziehbare Theile. Der Aether löst eine geringe Menge eines ätherischen Oels, etwas Harz und hauptsächlich ein weiches Fett, das wahrscheinlich aus den Schalen des Samens einen gelben Farbstoff beigemengt enthält. Der alkoholische Auszug enthält eine körnig-krystallinische fette Substanz, die sich leicht in Alkohol,

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. 1833, T. XIX, p. 664; Buchner's Repert. Bd. XLVII, S. 263. — <sup>2)</sup> Abhand. d. naturw.-techn. Comm. d. bayr. Akad. 1858, Bd. II, S. 304.



aber schwierig in Aether löst; aus dem alkoholischen Extract löst Wasser eine Säure auf, die durch Bleisalze und Quecksilberoxydulsalze gefällt wird, daneben eine neutrale bittersüssschmeckende Substanz, die Silber- und Goldsalze stark reducirt, auch das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd bei Zusatz von kohlensaurem Natron, aber nicht das weinsaure Kupferoxyd-Kali zersetzt.

Der wässerige Auszug des Samens enthält eine organische Säure, die durch Quecksilberoxydulsalze, aber nicht durch Bleisalze gefällt wird.

Gerbsäure und Asparaginsäure konnten in dem Samen nicht aufgefunden werden, dagegen enthalten sie Huminsäuren, die sich durch verdünntes Alkali ausziehen lassen. Bei den durch Behandlung mit Alkalien von Huminsubstanzen befreiten Samen liessen sich die Schalen und Kerne derselben leicht trennen. Die Schalen geben 20,9 Proc. Asche, davon sind 22,5 Proc. in Wasser löslich (Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali, Natron), 77,5 Proc. in Wasser unlöslich (kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk, Kieselsäure und Spuren Eisen). Die Samkerne enthalten in 100 Thln. 5,3 Proc. Asche, davon sind 80,0 Proc. in Wasser löslich (nur phosphorsaures Kali und Natron), und 20,0 Proc. in Wasser unlöslich (kohlensaurer, phosphorsaurer und schwefelsaurer Kalk und Kieselsäure).

Vorsichtig gerösteter Spargelsamen zeigt einen Geruch, der dem von guten gerösteten Caffeebohnen sehr ähnlich ist, und diese Samen übertreffen in dieser Beziehung alle anderen Caffeesurrogate. Ein Infusum der frisch gerösteten Spargelsamen schmeckt ölig; lässt man die Samen nach dem Rösten aber mindestens 48 Stunden stehen, so schmeckt das Infusum jetzt angenehm, und zeigt, nach v. Bibra, einen eigenthümlichen Wohlgeschmack, an den der echten Mokkabohnen erinnernd. Der geröstete Spargelsamen soll daher zweckmässig sein, um geringe Caffeesorten wohlschmeckend zu machen. Fe.

Spargelstein s. Apatit.

Spargelstoff s. Asparagin.

Sparkalk, ein wenig gebräuchliche Bezeichnung für gebrannten Gyps.

Spartaït nennt Breithaupt <sup>1)</sup> einen bei Sparta in New-Jersey vorkommenden Kalkspath, der nach Jenzsch <sup>2)</sup> ein specif. Gewicht von 2,81, und die Härte 3,5 hat, und der neben 80 Proc. kohlensauren Kalk, die Carbonate von Magnesia, Mangan, Eisen und Zink neben 5,3 Fluorcalcium enthält.

Sparteïn <sup>3)</sup>. Eine sauerstofffreie flüchtige Base in dem *Spartium scoparium* L. von Stenhouse (1851) entdeckt. Formel  $C_{15}H_{13}N$ , vielleicht  $C_{30}H_{26}N_2$ , oder auch  $C_{16}H_{13}N$ .

Zur Darstellung dieser Base wird die ganze Pflanze mit Wasser ausgekocht, das Decoct geseiht nach dem Abdampfen beim Erkalten zu einer grünlich braunen Gallerte; diese Masse wird mit Wasser durch ein wenig Salzsäure angesäuert ausgekocht, beim Erkalten scheidet sich

<sup>1)</sup> Berg.- u. Hüttenm. Zeitung, Bd. XVII, S. 53. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCVI, S. 145. — <sup>3)</sup> Philosoph. Transact. 1851, Part. II, p. 422; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 20; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 572.



unreines Scoparin (s. d. Art.) gallertartig aus, während das Sparteïn in der sauren Mutterlauge bleibt; diese wird mit überschüssigem kohlen-sauren Natron versetzt destillirt, das Destillat wird mit Chlornatrium gesättigt wiederholt rectificirt; es geht dann zuerst Ammoniak, später das Sparteïn als ein farbloses Oel über; durch Waschen mit Wasser wird es von anhängendem Ammoniak befreit.

Das reine Sparteïn ist ein farbloses dickflüssiges schweres Oel, es riecht schwach dem Anilin ähnlich und schmeckt bitter; es siedet bei  $288^{\circ}\text{C.}$ , und färbt sich dabei gelblich. Es löst sich wenig in Wasser, reagirt stark alkalisch und hat stark narkotische und giftige Eigenschaften.

Das Sparteïn verändert sich bald an der Luft und wird braun, in Berührung mit Wasser wird es opalisirend. Durch Kochen mit Salzsäure wird es zersetzt, wobei sich ein mäuseartiger Geruch entwickelt. Mit starker Salpetersäure gekocht, wird es zersetzt; wird die saure Flüssigkeit abgedampft, so scheidet sich aus dem Rückstand auf Zusatz von Wasser ein leichter flockiger Niederschlag ab, und das Filtrat giebt mit Chlorkalklösung behandelt Chlorpikrin, oder wenn es mit Kali gesättigt destillirt wird, eine flüchtige nicht näher untersuchte, aber wie es scheint neue Base.

Brom verwandelt das Sparteïn unter Erhitzen in einen braunen harzartigen Körper.

Das Sparteïn ist eine starke Base, es neutralisirt die Säuren vollständig.

Chlorwasserstoff-Sparteïn ist sehr leicht löslich, und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Chlorwasserstoff-Sparteïn-Platinchlorid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2 + 2 \text{ aq.}$ , wird aus salzsaurem Sparteïn als ein gelber Niederschlag erhalten; durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure erhält man die Verbindung in rhombischen Krystallen (nach W. H. Miller  $\infty \text{P} \cdot \infty \check{\text{P}} \infty \cdot \infty \bar{\text{P}} \infty \cdot \bar{\text{P}} \infty \cdot \check{\text{P}} \infty (\infty \text{P} : \infty \text{P} = 82^{\circ} 16', \bar{\text{P}} \infty : \bar{\text{P}} \infty$  in dem basischen Hauptschnitt  $= 105^{\circ} 24', \check{\text{P}} \infty : \check{\text{P}} \infty$  daselbst  $= 97^{\circ} 48'$ ). Das Salz ist in kaltem Wasser oder Weingeist fast unlöslich, durch Kochen mit diesen Flüssigkeiten wird es zersetzt. Es verliert bei  $100^{\circ}$  bis  $130^{\circ}\text{C.}$  2 Aeq. Wasser.

Chlorwasserstoff-Sparteïn-Goldchlorid ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich wenig in Wasser oder Weingeist löst; aus der Lösung in heisser Salzsäure scheidet sich das Salz in kleinen blättrigen Krystallen ab.

Chlorwasserstoff-Sparteïn-Quecksilberchlorid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$ , wird durch Fällen der Lösung von Sparteïn in Salzsäure als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten; durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure erhält man rhombische Krystalle mit den Flächen  $\infty \check{\text{P}} \infty \cdot \infty \bar{\text{P}} \infty \cdot \infty \bar{\text{P}} 2 \cdot \infty \check{\text{P}} 2 \cdot \text{P} \cdot \check{\text{P}} \infty (\text{P} : \text{P}$  in den Endkanten  $= 131^{\circ} 32'$  und  $126^{\circ} 6'$  in der Basis  $75^{\circ} 24'$ ;  $\bar{\text{P}} \infty : \bar{\text{P}} \infty$  im basischen Hauptschnitt  $= 54^{\circ} 50'$ ;  $\infty \check{\text{P}} 2 : \infty \check{\text{P}} \infty = 151^{\circ} 5'$ ;  $\infty \bar{\text{P}} 2 : \infty \check{\text{P}} \infty = 114^{\circ} 21'$ , vollkommene Spaltbarkeit parallel  $\infty \check{\text{P}} \infty$ ). Das Salz ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Salpetersaures Sparteïn ist sehr löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Trinitrophenylsaures Sparteïn,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}$ , scheidet sich beim Mischen der alkoholischen Lösungen von Pikrin-

säure und Spartein als ein krystallinischer Niederschlag ab; durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wird es in bis zu 2 Zoll langen dem pikrinsauren Kali ähnlichen spröden Nadeln erhalten; es ist in Wasser oder Alkohol in der Kälte sehr wenig löslich, etwas leichter in der Wärme; es löst sich bei Zusatz von überschüssiger Base; beim Erhitzen verpufft das Salz ziemlich stark.

Der Spartein fällt neutrales und basisches Bleisalz weiss, Kupferchlorid grün, die Niederschläge enthalten Spartein und scheinen Doppelsalze zu sein. Fe.

Spartiın s. unter Spartium bei *Sp. monospermum*.

**Spartium.** Von diesem zu den Schmetterlingsblüthigen gehörigen Pflanzengenus ist das *Sp. monospermum* untersucht, welches, nach der nicht gehörig begründeten Angabe von Lorenzo und Moreno <sup>1)</sup>, eine dem Salicin analoge krystallinische Pflanzensubstanz, Spartiın genannt, aber nicht näher untersucht, enthält.

Das *Spartium scoparium* L. (*Cytisus scoparium* Link) ist der sogenannte Besenginster. Cadet <sup>2)</sup> fand in den Blumen des letzteren ein ätherisches Oel, Fett, einen hellgelben Farbstoff, eine in Wasser und Weingeist lösliche eigenthümliche Substanz vom Geruch und Geschmack der Pflanze. Reinsch <sup>3)</sup> fand in den Blumen und dem Kraut der Pflanze einen krystallinischen Bitterstoff. Stenhouse <sup>4)</sup> stellte aus der Pflanze einen krystallinischen Farbstoff, das Scoparin (s. d. Art.), und eine flüchtige sauerstofffreie Base, das Spartein (s. d. Art.), dar; beide Substanzen finden sich in grösserer Menge in solchen Pflanzen, die an sonnigen Orten gewachsen sind. Nach C. Sprengel <sup>5)</sup> geben 100 Thle. der grünen Pflanze 0,615 kohlenstofffreie Asche, diese enthält in 100 Theilen:

Kali . . . . .	27,6	Manganoxyd . . .	0,7
Natron . . . . .	1,0	Kieselsäure . . .	9,7
Kalk . . . . .	24,1	Chlor . . . . .	1,4
Magnesia . . . .	4,2	Schwefelsäure . .	0,1
Thonerde . . . .	13,0	Phosphorsäure . .	12,3
Eisenoxyd . . . .	5,7		

Die Wurzel von *Spartium scoparium* schmeckt, nach Reinsch, auffallend süssholzartig, hintennach kratzend. Fe.

Spathe werden manche Minerale genannt, welche deutlich bis vollkommen spaltbar sind und nicht metallisches Aussehen haben. Dieser Name, der zunächst nur späthige d. i. spaltbare Minerale bezeichnete und, wie es scheint, keine wissenschaftliche Bedeutung hatte, wird insofern für verschiedene Minerale in Anwendung gebracht, dass man ein Wort zur näheren Bezeichnung vorsetzt, so Stoffnamen, wie in den Namen Kalkspath, Eisenspath, Manganspath, Zinkspath, um einen Stoff anzudeuten, welcher in dem Mineral enthalten ist und dadurch die Spathe unterscheidet; oder Gestaltsnamen, wie in den Namen Rautenspath, Würfelspath, Tafelspath, Papierspath, um eine Gestalt

<sup>1)</sup> Journ. de chim. méd. 1833, T. IX, p. 747. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. 1824, T. X, p. 482. — <sup>3)</sup> Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XII, S. 141. — <sup>4)</sup> Philos. Transact. 1851, Part. II, p. 422; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 15. — <sup>5)</sup> Journ. f. techn. u. ökon. Chem. Bd. V, S. 129.

anzudeuten, welche die Minerale besonders zeigen und durch diese sich unterscheiden lassen; oder Eigenschaftsnamen, wie in den Namen Perlspath, Himbeerspath, Atlasspath, Blauspath, Braunspath, Schwer-  
 spath, um eine Eigenschaft, Farbe, Glanz, Schwere u. a. anzudeuten, durch welche die betreffenden Minerale besonders auffallen; oder Mineralnamen, wie Gypsspath, Anhydritspath, Augitspath, um die krystallinischen Varietäten zu unterscheiden u. s. w. Eine wissenschaftliche Bedeutung erlangte der Name Spathe, als er zur Bezeichnung einer bestimmten Abtheilung von Mineralen in der systematischen Gruppierung verwendet wurde, wie von Mohs, wo freilich viele Minerale in die Gruppe der Spathe aufgenommen wurden, welche sonst nie den Namen Spath wegen der Spaltbarkeit erhalten hatten, während viele sonst mit dem Namen Spath belegte Minerale nicht dieser Mineralgruppe zugezählt wurden. Jedenfalls erscheint es zweckmässiger, den Namen Spath bei deutschen Mineralnamen da zu gebrauchen, wo wirklich Spaltbarkeit, in entschiedener Weise hervortretend, seinen Gebrauch rechtfertigt, und ihn als Gruppennamen fallen zu lassen, da niemals alle Spath genannten Minerale eine Gruppe bilden werden. K.

Spatheisenstein s. Eisenspath.

Spathsäure, syn. mit Flussspathsäure, s. Fluorwasserstoff.

Species ist ein pharmaceutischer Kunstausdruck für Gemenge von mehr oder minder fein zerschnittenen oder zerstoßenen Wurzeln, Rinden, Kräutern, Blumen, Hölzern, Früchten, Samen u. s. w. Man sieht darauf, dass die Zerkleinerung der einzelnen Ingredienzien möglichst gleichmässig ist. Die Mischung geschieht gewöhnlich mit den Händen. Wp.

Specifisches Gewicht ist das Verhältniss des absoluten Gewichtes der Körper zu ihrem Volumen (s. unter Gewicht Bd. III, S. 472).

Specifisches Volumen nannte Kopp zuerst das Verhältniss zwischen dem Aequivalentengewicht der Körper und ihrem specifischen Gewicht (s. Atomvolumen, 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 526).

Specifische Wärme heissen die Zahlen, welche die Wärmecapacität der Körper bei gleichem absoluten Gewicht ausdrücken (s. unter Wärme, specifische).

Speckgeschwulst<sup>1)</sup>, In vielen zu den Geschwulsten zählenden pathologischen Neubildungen ist Fettgewebe der vorherrschende Bestandtheil, ja einige derselben bestehen gradezu aus reinem Fettgewebe und heissen dann Lipome. Sie gleichen in jeder Hinsicht dem normalen Fettgewebe, stellen frisch untersucht eine weiche Masse von gelblicher Farbe dar, die sich fettig anfühlt und beim Trocknen sowohl als auch bei rascherem Erhitzen flüssiges Fett liefert. Unter dem Mikroskop erscheinen sie zusammengesetzt aus einer Anhäufung von

<sup>1)</sup> Literatur: J. Vogel, Pathol. Anatomie 1845. S. 178. — v. Bibra, Arch. f. phys. Heilkunde von Roser und Wunderlich. 1845. S. 580.



Fettzellen, welche ganz mit denen des normalen Fettgewebes übereinstimmen. Sie bestehen aus einer amorphen Zellenwand, die bisweilen, jedoch selten, einen deutlichen Kern einschliesst, und einem flüssigen Zelleninhalt: Fett. Das Fett lässt sich durch kochenden Alkohol oder Aether vollständig ausziehen, und enthält die gewöhnlichen Bestandtheile des thierischen Fettes, vorzugsweise Olein und Palmitin. Bisweilen ist letzteres in so grosser Menge zugegen, dass es sich nach dem Tode bei der Abkühlung des Körpers oder beim Erkalten der exstirpirten Geschwulst in Form von Nadeln krystallinisch ausscheidet, die entweder einzeln oder in sternförmigen Gruppen innerhalb der Fettzellen erscheinen. Die Zellenwand besteht wahrscheinlich aus einem Proteinkörper.

Schon im normalen Fettgewebe finden sich zwischen den eigentlichen Fettzellen Gefässe und Bindegewebsfasern in grösserer oder geringerer Anzahl; ebenso verhält es sich mit den Fettgeschwülsten. In demselben Maasse, als in diesen das Bindegewebe reichlicher wird, geht die weiche Beschaffenheit der Geschwulst in eine festere über: sie erlangt die physikalischen Eigenschaften eines mehr oder weniger derben Speckes, und heisst dann Speckgeschwulst, *Steatoma*.

Quantitative Analysen von Fettgeschwülsten hat v. Bibra ausgeführt. Die von ihm untersuchten Geschwülste liessen bei der Behandlung mit Aether eine geringe Menge einer membranösen Substanz zurück, welche beim Kochen viel Leim gab, und daher aus Bindegewebe bestand. Das Fett selbst bestand zum grössten Theile aus Olein. Der Aschengehalt war sehr gering, und betrug in einem Falle 0,10 Proc. In 100 Thln. waren enthalten:

	I.	II.	III.
Fett . . . . .	79,938	78,32	75,72
Bindegewebe . . . .	2,553	3,54	6,06
Wasser . . . . .	17,509	18,14	18,22

I. Fettgeschwulst unter der Haut des Oberschenkels; II. Fettgeschwulst am Rücken einer Frau; III. von einem dreijährigen Kinde.

Die Asche von I. enthielt in 100 Thln. 22,8 Chlornatrium, 28,2 phosphorsaures Alkali, 42,0 phosphorsaure Erden, 3,0 Eisenoxyd, 4,0 Kieselerde.

G. - B.

Speckstein ist eine Varietät des Steatit (s. d. Art.) wie auch Talk.

Speckstein, chinesischer, syn. Agalmatolith.

Spectrum der Lichtstrahlen, ist schon in den Artikeln Farbe und Licht betrachtet. Hier beschränke ich mich daher auf einige Nachträge.

Durch die Daguerreotypie und die Photographie wurde man bald darauf aufmerksam gemacht, dass die chemisch wirksamsten Strahlen des Sonnenlichtes nicht die sind, welche dem Auge als die intensivsten erscheinen, namentlich zeigten sich die photographirten Spectren weit über die sichtbaren Spectren verlängert, dagegen erst etwas vor der Linie G anfangend. Die genaueste und eingehendste Untersuchung darüber haben Bunsen und Roscoe <sup>1)</sup> geliefert. Danach fängt

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 267.



die chemische Wirkung der Strahlen der Sonne auf völlig reines Chlorknallgas, welche die Atmosphäre und ein Quarzprisma durchlaufen haben, nahe bei dem Orange an, ist schwach im Gelb und beginnt erst im Grün schnell zu wachsen, erreicht ein Maximum zwischen den Fraunhoferschen Linien *G* und *H* etwa beim Uebergang von Blau in Violett, erreicht ein zweites aber kleineres Maximum bei der Linie *I*, und nimmt von dort gegen das ultraviolette Ende des Spectrums hin nicht sehr regelmässig ab. Diese Verhältnisse ändern sich aber wesentlich, wenn die Dicke der von den Sonnenstrahlen durchlaufenen Luftschicht eine andere wird (vergl. Bd. IV, S. 871).

Ob die Intensität der chemischen Wirkung der Lichtstrahlen auf verschiedene Stoffe im Spectrum verschieden vertheilt sei, ist noch nicht genauer untersucht. Crookes behauptet, dass die Strahlen zwischen *F* und *G* lebhafter auf Bromsilber als auf Jodsilber wirken.

Die Strahlen, welche über das violette Ende des Spectrums hinausfallen, kann man sichtbar machen, wenn man sie mit einer fluorescirenden Substanz, namentlich mit Papier, das mit schwefelsaurem Chinin bestrichen ist, auffängt. Bunsen und Kirchhof<sup>1)</sup> haben die Spectren studirt, welche die für sich wenig leuchtende Flamme der Bunsenschen Lampe giebt, wenn in sie die Chlorverbindungen der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden gebracht werden, und erkannten dabei, dass jedes dieser Metalle charakteristische gefärbte helle Linien giebt, welche man benutzen kann, um die Anwesenheit dieser Metalle zu erkennen. Von allen diesen Reactionen ist die auf Natrium die empfindlichste, die Natriumflamme giebt eine sehr helle Doppellinie, welche genau mit der Fraunhoferschen Doppellinie *D* zusammenfällt und welche schon von anderen, namentlich Swan, als dem Natrium angehörend erkannt wurde. Bei der ungeheuren Empfindlichkeit dieser Reaction — die Genannten berechnen, dass das Auge noch weniger als  $\frac{1}{3\,000\,000}$  Milligramm Natronsalz mit grösster Deutlichkeit erkenne — ist erklärlich, dass nur selten in glühender atmosphärischer Luft eine deutliche Natronreaction fehle. Die Lithionflamme giebt eine rothe glänzende Linie *Li*  $\alpha$  und eine sehr schwache gelbe *Li*  $\beta$ . Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben ein Spectrum mit nur zwei charakteristischen Linien, *Ka*  $\alpha$  im äussersten Roth auf die dunkle Linie *A* von Fraunhofer fallend, die andere *Ka*  $\beta$ , weit in Violett nach dem anderen Ende des Spectrums hinfallend, ist schwächer als die erste. Die Spectren der alkalischen Enden stehen denen der Alkalien an Einfachheit nach; wir verweisen über sie auf die angeführte Abhandlung, der sehr gute Abbildungen der Spectren beigegeben sind.

Die Spectren dieser Substanzen treten zusammen auf, wenn die Substanzen zusammen vorkommen, so dass man aus dem Spectrum auf die Anwesenheit der Substanzen schliessen kann. Ein Tropfen Meerwasser, an einem Platindraht verflüchtigt, zeigt eine starke Natriumreaction, und nach dem Verflüchtigen des Chlornatriums eine schwache Calciumreaction, welche durch Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure auf Augenblicke sehr intensiv wird. Um Kalium und Lithium im Meerwasser nachzuweisen, muss man das schwefelsauer gemachte trockene Salz mit Alkohol ausziehen und abdampfen. Auch

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CX, S. 161.

die Gegenwart von Strontium wurde durch das Spectrum im Meerwasser nachgewiesen.

Kirchhof<sup>1)</sup> hat aus theoretischen Gründen den Satz aufgestellt, welchen er auch experimentell bestätigte, dass das Spectrum eines glühenden Gases umgekehrt wird, d. h. dass die hellen Linien in dunkle sich verwandeln, wenn hinter das Gas eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum giebt; er schliesst daraus, dass das Sonnenspectrum mit seinen dunklen Linien nichts anderes sei, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich geben würde, und man kenne also die Bestandtheile der Sonnenatmosphäre, wenn man die Stoffe kenne, welche, in eine Flamme gebracht, helle Linien da auftreten lassen, wo in dem Sonnenspectrum dunkle Linien sind. Danach kann man schliessen, dass die Sonnenatmosphäre Kalium, Natrium, nicht aber Lithium enthalte.

Füllt man eine Glasröhre mit einem Gase und entleert nun die Glasröhre möglichst von Luft, so giebt eine durch diese Röhre geleitete elektrische Entladung ein je nach der Art des Gases anders gefärbtes Licht, dessen Spectrum Plücker<sup>2)</sup> näher untersucht hat, wobei er für die einzelnen Gasarten eigenthümliche charakteristische Linien fand.

Die Vertheilung der Wärmestrahlen im Spectrum haben R. Franz<sup>3)</sup> und J. Müller<sup>4)</sup> genauer untersucht. Müller fand das Spectrum der Wärmestrahlen, welche er mit Hülfe einer linearen Thermosäule beobachtete, ungefähr um die Länge des sichtbaren Spectrums über das rothe Ende hin verlängert, und das Maximum der Intensität der Wärmestrahlen bei einem Glas- wie bei einem Steinsalzprisma über das rothe Ende des sichtbaren Spectrums hinausliegend, bei dem Steinsalzprisma aber weiter als bei dem Glasprisma. Die Intensitäten der Wärmestrahlen in dem sichtbaren Theile des Spectrums waren nahe gleich bei beiden Prismen, in dem unsichtbaren Theile aber für das Steinsalzprisma merklich grösser als für das Glasprisma. Hz.

## Speer kies s. Strahlkies.

Speichel<sup>5)</sup>, Die Mundflüssigkeit oder der Speichel im gewöhnlichen Sinne ist eine Mischung von heterogenen Secreten, deren

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 275. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CV, S. 167.

<sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. CI, S. 46. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. CV, S. 337.

<sup>5)</sup> Literatur: v. Setten, De saliva, dissertat. Groning. 1837. — Wright, on the physiology and pathology of the saliva, 1842. — Tilanus, De saliva et muco dissertat. Amstelodami, 1849. — Jacobowitsch, De saliva, dissertat. Dorpati 1853. — Frerichs, im Handwörterb. d. Physiol., Bd. III, S. 758., Art. Speichel. — Bidder u. Schmidt, Verdauungssäfte u. Stoffwechsel, Mitau 1852. — Lehmann, Zoochemie, Heidelberg 1858, S. 13 u. s. f. — Cl. Bernard, Leçons de physiologie expérimentale, 1856. — Derselbe, Leçons sur les propriétés physiologiques et les alterations pathologiques des liquides de l'organisme, Paris 1859. — C. G. Mitscherlich, Pogg. Annal. T. XXVII, p. 320. — Donné, Histoire phys. et path. de la salive, Paris 1836. — Tiedemann u. Gmelin, Die Verdauung nach Versuchen, 1816, Bd. I, S. 10. — Pettenkofer, Buchner's Repert. d. Pharm. N. F., Bd. XVI, S. 834. — Nickles, Compt. rend. T. XLIII, p. 855. — Berzelius, Lehrb. d. Chem., 4te Aufl., Bd. IX, S. 218. — Mialhe, Compt. rend. T. XX, p. 954. — Frerichs u. Städel, Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Zürich, Bd. IV. — Kölliker u. H. Müller, Verhandl. d. physiol. med. Gesellsch. in Würzburg, Bd. V, S. 213. — Longet, Compt. rend., T. XLII, p. 480. — Picard, De la présence de l'urée dans le sang. Thèse. Strasbourg 1856. — Büdecker

relative Mengenverhältnisse wechselnde sind. Zum grösseren Theile stammt sie allerdings von den eigentlichen Speicheldrüsen, allein es haben an ihrer Absonderung auch die kleineren Drüsen der Mundschleimhaut Antheil. Die Natur dieser letzteren Secrete ist von der der eigentlichen Speicheldrüsen wesentlich verschieden, und nähert sich den Absonderungsproducten der übrigen Schleimhaut. Im nüchternen Zustande wiegt das schleimige Secret, während der Thätigkeit der Kaumuskel- und der Digestionsorgane das eigentliche Speicheldrüsensecret vor. Aus diesem Umstande erklären sich viele widersprechende Angaben über den Speichel.

Im Allgemeinen stellt der Speichel des Menschen eine farblose etwas ins Bläuliche ziehende Flüssigkeit dar, von schwach fadenziehender Consistenz, ohne Geruch und Geschmack. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt er Pflasterepithelien und Speichelkörperchen. Beide Formbestandtheile scheiden sich bei längerem Stehen des Speichels ab, und bilden einen graulich weissen Bodensatz.

Das specifische Gewicht des Speichels wird sehr verschieden angegeben; beim Menschen scheint es zwischen 1,004 und 1,006 schwanken zu können. C. G. Mitscherlich fand es 1,006 und 1,008, Wright 1,0079, Jacobowitsch 1,0026. — Die Reaction des normalen Speichels wird von den meisten Beobachtern übereinstimmend als alkalisch bezeichnet, doch wird unter pathologischen Verhältnissen der Speichel nicht selten sauer, was Donné zuerst nachgewiesen hat und seither von zahlreichen Beobachtern bestätigt wurde. (Lehmann, Budge, L'Heritier, Wright). Ueber die Natur dieser freien Säure fehlen zuverlässige Angaben. Der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, wird der Speichel trübe, auf Zusatz von Alkohol fallen weisse Flocken nieder, Essigsäure, Ferrocyankalium, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kali, Ammoniak, so wie Alaun geben keinerlei Reaction, Gerbsäure erzeugt ein flockiges Präcipitat, ebenso neutrales essigsaures Bleioxyd; ähnlich verhalten sich Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und Sublimat. Eisenchlorid ruft im Speichel eine dunkelblutrothe Färbung hervor.

Der Speichel ist sehr arm an festen Bestandtheilen, und gehört zu den wasserreichsten Secreten des Thierorganismus. Frerichs fand in 18 Analysen 1,05 Proc. als Maximum und 0,51 Proc. als Minimum an festen Bestandtheilen, sonach im Mittel 0,72 Proc. Die meisten früheren Beobachter fanden höhere Werthe. Nach Lehmann ist die Summe der festen Bestandtheile des reinen Parotidensecrets ziemlich schwankend; in dem vom Menschen fand man 1,4 bis 1,6 Proc., in dem des Hundes 0,46 Proc., in dem des Pferdes 0,7 bis 1,1 Proc. feste Theile; diese sind theils anorganische, theils organische. In 100 Theilen Rückstand des gemischten Speichels des Menschen sind gegen 38 Proc. Mineralbestandtheile. Unter letzteren werden angegeben: Chlornatrium, Chlorkalium, wenig phosphorsaure Alkalien, und phosphorsaure Salze überhaupt, Spuren von schwefelsauren Salzen, kohlensaures Natron, kohlensaures Kali und kohlensauren Kalk (im Parotidenspeichel) und Rhodankalium.

---

u. Troschel, Pharm. Centralbl. 1854, S. 771. — Leuchs, Kastner's Arch. 1831.  
 — Städeler, Journ. f. prakt. Chem., Bd. LXXII, S. 250; Chem. Centralbl. 1858.  
 — Hartwig, Beitr. zur nähern Kenntniss der Wuthkrankheit, Berlin 1829. S. 156.



Das Vorkommen des letztgenannten Salzes von Tiedemann und Gmelin zuerst behauptet, seither aber wiederholt geläugnet und wieder angenommen, darf nach den Versuchen von Pettenkofer, Tilanus und Jacobowitsch gegenwärtig als erwiesen angesehen werden, obgleich es unter gewissen Umständen auch fehlen zu können scheint; so vermisste es Lehmann bei Salivation (nach Quecksilber- und Jodgebrauch im Typhus), im Speichel der Schaaf und Hunde, während Wright im letzteren es fand. Nach Wright kann die Menge desselben im Speichel vermehrt werden durch örtliche Reizung der Speicheldrüsen, durch den Gebrauch von Cyanpräparaten, und namentlich von Schwefel. Nach Longet ist das Rhodankalium als constant Bestandtheil des Speichels zu betrachten und unabhängig von Alter, Geschlecht, Nahrung und Zuständen des Nervensystems. Jacobowitsch bestimmte die im menschlichen Speichel vorkommende Gewichtsmenge von Rhodankalium auf 0,006 Proc., während Lehmann 0,0046 bis 0,0089 Proc. und Wright 0,51 bis 0,98 Proc. fanden. Letztere Angabe ist entschieden unrichtig.

Die Thatsache des Vorkommens einer Schwefelcyanverbindung im Speichel verliert an Wunderbarem, seit man weiss, dass das Rhodankalium keineswegs die giftigen Eigenschaften besitzt, die man ihm früher zuschrieb. Die Art der Bildung des Rhodans im Organismus ist noch gänzlich unaufgeklärt.

Die Angabe von Nickles, wonach Fluor im Speichel vorkäme, bedürfte weitere Bestätigung.

Die organischen Bestandtheile des Speichels gehören demselben als solchem gar nicht an oder sind chemisch sehr wenig scharf charakterisirt.

Zu den unwesentlichen Bestandtheilen des Speichels gehören zunächst die Epithelien und der Schleim, deren Menge sehr wechselt, und im nüchternen Zustande des Organismus relativ am grössten ist (Frerichs).

Zu den wesentlichen gehören Spuren von Albuminaten, meistens von den Reactionen des Albumins, seltener von denen des Caseins. Die beim Kochen in filtrirtem Speichel entstehende Trübung charakterisirt sich durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure, Kalilauge, Essigsäure und Blutlaugensalz als Albuminat (Frerichs). Ferner Fett, welches von Berzelius zwar nicht unter den Speichelbestandtheilen aufgeführt, von Gmelin dagegen beobachtet wurde, und in geringer Menge wohl in jedem Speichel vorkommt, und extractive Materien. Unter letzteren wurde von verschiedenen Autoren und Chemikern eine Substanz unter dem Namen Ptyalin oder Speichelstoff beschrieben, deren Wichtigkeit aber nach den darüber gewonnenen Erfahrungen sehr eingeschrumpft ist, da sie nicht nur allein nicht chemisch charakterisirt ist, sondern auch die Ansicht, dass sie das wirksame Princip des Speichels, das Speichelferment, darstelle, sich als nicht stichhaltig erwiesen hat. Ueberdies hat man unter dem Namen Ptyalin nach verschiedenen Darstellungsmethoden gewonnene und qualitativ auch wirklich verschiedene Stoffe zusammengeworfen.

Berzelius stellte sein Ptyalin dar, indem er den Speichel im Wasserbade zur Trockne eindampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, den schwach alkalisch reagirenden Rückstand in Wasser löste, mit etwas Essigsäure sättigte, wieder zur Trockne abdampfte, den



Rückstand nochmals mit Alkohol auszog, um das gebildete essigsäure Natron zu entfernen, und das darin Unlösliche mit Wasser behandelte, welches das Ptyalin auflöste, den Schleim aber und Albuminate ungelöst zurückliess. Das so dargestellte Ptyalin war grauweiss, geruch- und geschmacklos, und löste sich in Wasser zu einer Lösung, die weder durch Gerbsäure, noch durch Quecksilberchlorid oder basisch-essigsäures Bleioxyd, noch endlich durch starke Säuren wohl aber durch Alkohol gefällt wurde.

Tiedemann und Gmelin wichen bei ihrer Darstellung des Ptyalins hauptsächlich darin von Berzelius ab, dass sie das mit Alkohol ausgezogene Speichalextract nach Sättigung mit Essigsäure nicht nochmals mit Alkohol auszogen, und dass sie den ungelösten Rückstand nicht mit kaltem, sondern mit kochendem Wasser erschöpften. Das so dargestellte Ptyalin ist, einmal abgedampft, im Wasser nicht mehr völlig löslich, und wird durch Gerbsäure und Metallsalze gefällt. Das nach Berzelius' Methode von C. G. Mitscherlich dargestellte Ptyalin wurde ebenfalls durch Metallsalze gefällt.

Durch Fällung des Speichels mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Alkohol stellte Mialhe eine Materie dar, welche er *Diastase animale salivaire* nannte, und die sich in weissen Flocken abschied. Sie sollte das wirksame Ferment des Speichels sein.

Eine von S. Wright als Ptyalin beschriebene Materie wurde aus dem ätherischen Auszuge des Speichelrückstandes gewonnen, und ist leichter löslich in Alkohol und Aether, als in Wasser; sie hat demzufolge mit den obigen als Ptyalin bezeichneten Materien kaum etwas gemein.

Nach Lehmann ist das Ptyalin des Parotidenspeichels an Alkali und Kalk gebunden, und darin dem Natronalbuminat und Casein sehr ähnlich, sonst aber davon verschieden. Wenn es von dem damit verbundenen Alkali getrennt ist, so wird es schwer löslich in Wasser; alkali- und säurehaltiges Wasser lösen es leicht. Am reinsten erhielt Lehmann die Substanz, wenn er den spirituösen Speichelauszug mit Alkohol und Aether behandelte. Das so dargestellte Ptyalin war gallertartig farblos. In alkalischer Lösung gab Essigsäure und Salpetersäure einen flockigen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder löste. Ebenso entstand nach dem Zusatz von Salmiak beim Erhitzen ein Niederschlag, ebenso durch Gerbsäure. Bleiessig, keiner dagegen durch Alaun und Kupfervitriol. Blutlaugensalz trübte die essigsäure Lösung. Der Grund, warum aus gemischtem Speichel Ptyalin von verschiedenen Reactionen erhalten wird, liegt, nach Lehmann, in der Beimengung von Schleim u. dergl.

Das alkalische Ptyalin, welches Lehmann aus dem Rückstande des Parotidenspeichels vom Pferde dargestellt hat, betrug 23,33 Proc. dieses Rückstandes, und gab 5,67 Proc. einer fast nur aus Kalk und kohlensaurem Alkali bestehenden Asche. Aus dem Angeführten geht zur Genüge hervor, dass unter dem Namen Ptyalin verschiedene Substanzen zusammengeworfen, und dass alle diese Substanzen Gemenge sind.

Alle die bisher gemachten Angaben beziehen sich auf den gemischten Speichel. Reinen Parotidenspeichel vom Menschen haben bis jetzt nur C. G. Mitscherlich, van Setten und Cl. Bernard untersucht. Der von Hunden und Pferden wurde von Jacobowitsch und Lehmann untersucht. Das Secret der Parotis ist meist vollkom-

men wasserhell, farblos, ohne Geruch und Geschmack, häufig fadenziehend und von deutlich alkalischer Reaction. Durch Erhitzen gerann das des Hundes nicht, schied aber kohlensauren Kalk aus. Das specif. Gewicht desselben fand Mitscherlich bei einem kranken Menschen zwischen 1,0061 und 1,0088, Jacobowitsch bei Hunden 1,004 und 1,0047, und Lehmann bei Pferden 1,005 und 1,007. Mitscherlich fand bei derselben Person, dass nach längerem Hungern oder beim Genusse harter und reizender Speisen ein concentrirter Speichel abgesondert wird; das Parotidensecret war übrigens im nüchternen Zustande sauer, nur während des Essens alkalisch.

Als constante chemische Bestandtheile des Parotidenspeichels werden von den genannten Forschern angegeben:

Kali, Natron und Kalk in Verbindung mit Kohlensäure und einer organischen Materie (Lehmann's Ptyalin); — ein in Alkohol und Wasser löslicher Extractivstoff, welcher durch Gerbsäure, aber nicht durch Alaun gefällt wird; — Rhodankalium, das Kalisalz einer der Buttersäuregruppe angehörigen schwerflüchtigen organischen Säure, das in Büscheln von Nadeln anschiesst; — Chlor-natrium und Chlorkalium; — sehr wenig phosphorsaure Salze; eine Spur schwefelsauren Alkalis.

Dagegen kann das von Frerichs und Städeler in dem Parotiden- und in dem Submaxillaris-Speichel eines Ochsen aufgefundene Leucin als constanter Speichelbestandtheil nicht angesehen werden. Besonders bemerkenswerth ist, nach Lehmann, dass der Parotidenspeichel nicht bloss pflanzenfressender Thiere, sondern selbst fleischfressender an der Luft sich wie Kalkwasser trübt, und dabei krystallinischen kohlensauren Kalk ausscheidet. Demnach scheint doppelt-kohlensaurer Kalk im Parotidensecret gelöst zu sein.

Die Menge der festen Stoffe des Parotidenspeichels beträgt nach Mitscherlich 1,46 bis 1,63 Proc., nach van Setten 1,62 Proc., nach Jacobowitsch in dem des Hundes 0,47 Proc., nach Lehmann 0,708 Proc.

Das Secret der Submaxillardrüsen ist eine farblose sehr zähe Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack von 1,004 specif. Gewicht (Jacobowitsch), die Reaction ist minder stark alkalisch, wie die des Parotidenspeichels. Rhodankalium konnten Kölliker und Müller darin nicht auffinden, während es Longet gefunden haben will. Der feste Rückstand wurde 0,885 Proc. betragend gefunden (Jacobowitsch).

Sublingualspeichel ist noch zäher und fadenziehender als der der Submaxillardrüsen, und enthält, nach Bidder und Schmidt, 9,98 Proc. fester Stoffe, worunter, nach Longet, Rhodankalium.

Das Secret der Mundschleimhaut des Hundes ist, nach Jacobowitsch, sehr zähe und klebrig, farblos, reagirt alkalisch, hinterliess 0,999 Proc. fester Stoffe mit 0,167 organischer Materie.

Um eine Uebersicht der Zusammensetzung des Speichels zu geben, stellen wir zwei Analysen desselben zusammen; in 1000 Thln. fanden

	Frerichs	Jacobowitsch
Wasser . . . . .	994,1	995,1
Feste Stoffe . . . . .	5,9	4,8
Epithelien . . . . .	2,1	1,6

	Frerichs	Jacobowitsch
Fett . . . . .	0,07	1,3
Extractivstoffe . . . . .	1,4	
Rhodankalium . . . . .	0,1	0,06
Anorganische Salze . . . . .	2,1	1,8

Die 1,82 Salze bestanden aus: 0,94 phosphorsaurem Natron, 0,03 Kalk, 0,01 Bittererde, und 0,84 Chlornatrium und Chlorkalium.

Von aussergewöhnlichen, abnormen Bestandtheilen des Speichels werden folgende angegeben:

Harnstoff, den Pettenkofer und Picard im Speichel gesunder Menschen, und Wright in jenen an Bright'scher Krankheit Leidender, und eines mit Sublimat vergifteten Hundes aufgefunden haben wollen.

Gallenstoffe, deren Gegenwart von Wright im Speichel verschiedener Kranken auf Grund wenig verlässlicher Reactionen behauptet wurde.

Milchsäure, von Lehmann im sauren Speichel eines Diabetikers zuerst mit Bestimmtheit nachgewiesen. Ob, wie Wright und Prout angeben, die saure Reaction des Speichels in allen Fällen von Milchsäure herrühre, scheint mindestens zweifelhaft.

Leucin fanden Frerichs und Städeler im Speichel einer an Salivation leidenden Ikterischen und in den Speicheldrüsen einer apoplektischen Frau.

Manche anorganische und organische Stoffe werden, wenn sie in den Organismus eingeführt werden, mit dem Speichel wieder ausgeschieden, so vor Allem:

Jod- und Brommetalle, die nach dem innerlichen Gebrauche schon nach wenigen Minuten im Speichel nachzuweisen sind, und auch nach 40 Stunden nachgewiesen wurden. Bernard spritzte Jodeisen in die Jugularis ein, und konnte hierauf Jod und Eisen im Speichel nachweisen.

Quecksilber hat Lehmann constant im Speichel bei Salivation nach Inunctionscuren nachweisen können, und Wright will das Alkali des Speichels nach Injection kohlensaurer Alkalien in das Blut vermehrt gefunden haben.

Dagegen gehen, nach den Erfahrungen von Cl. Bernard, Ferrocyankalium, milchsaures und essigsaures Eisenoxydul, vom Magen aufgenommen oder in das Blut injicirt, nicht in den Speichel über.

In dem Speicheldrüsensecret von *Dolium Galea* Lam., einer der grössten Schnecken Siciliens, welches eine farblose wasserhelle stark sauer schmeckende und die Zähne stumpf machende Flüssigkeit darstellte, die in Berührung mit kohlensaurem Kalk heftig brauste, haben Bödecker und Troschel merkwürdiger Weise 0,4 Proc. freie Salzsäure, 2,6 Proc. Schwefelsäurehydrat, 1,4 Proc. schwefelsaure Salze, 1,6 Proc. Magnesia, Kali, Natron, etwas Ammoniak, Kalk, nebst organischer Substanz, und 93,8 Proc. Wasser gefunden.

Ueber die in den Ausführungsgängen der Speicheldrüsen zuweilen vorkommenden Concremente s. d. Art. Speichelsteine S. 88.

Was die innerhalb einer bestimmten Zeit abgesonderte Menge von Speichel anbelangt, so kann man nach neueren Untersuchungen für den erwachsenen Menschen 1500 Grm. als mittlere



in 24 Stunden abgesonderte Menge annehmen, während ältere Beobachtungen eine viel geringere Mittelzahl ergeben hatten.

Die Speichelabsonderung ist übrigens von sehr verschiedenen Bedingungen abhängig, und in einzelnen Zeiträumen sehr verschieden. Kauen, Sprechen, Singen, saure, aromatische und scharfe Stoffe vermehren die Speichelabsonderung. Je mehr Speichel bereits abgesondert ist, desto ärmer wird derselbe an festen Stoffen, wie Becker und Ludwig gezeigt haben.

Ueber die physiologische Bedeutung des Speichels sind die Physiologen noch so wenig einig. Während die Einen die Rolle des Speichels bei der Verdauung als eine sehr hervorragende bezeichnen, sprechen ihm die Anderen alle und jede physiologische Bedeutung als eigenthümliches Secret ab, und sehen in ihm nichts weiter wie ein Anfeuchtungsmittel. Aus diesem Gewirr der Ansichten ragt eine einzige von allen Beobachtern anerkannte Thatsache hervor, nämlich die, dass der Speichel nach Art eines Fermentes Stärkmehl, hauptsächlich gekochtes, und Glykogen, den zuckerbildenden Stoff der Leber, ziemlich rasch in Zucker umzuwandeln vermag. Diese Thatsache, von Leuchs zuerst beobachtet, wurde seither von beinahe allen Forschern, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, bestätigt. Dagegen sind die Versuche, das diese Umsetzung bedingende Ferment des Speichels zu isoliren, erfolglos geblieben, denn keinem einzigen der oben aufgeführten „Speichelstoffe“ und auch der *Diastase salivaire* Mialhe's nicht, kommt diese Eigenschaft zu, ja es hat sich gezeigt, dass nur dem gemischten Speichel diese Fähigkeit zukommt, indem das Parotidensecret weder für sich noch mit Mundschleim gemischt, noch endlich das Submaxillardrüsensecret diese Eigenschaft zeigt, wohl aber das letztere mit Mundschleim gemengt. Nach den Beobachtungen von Frerichs würde zwar den einzelnen die Mundflüssigkeiten constituirenden Secreten eine schwache Fermentwirkung nicht abzusprechen sein, allein auch er fand, dass jenes kräftige Umwandlungsvermögen nur den Mischungen von Drüsenspeichel und Mundschleim zukomme.

Es liegt nahe, diese Thatsache für die physiologische Function des Speichels zu verwerthen, und mit vielen Physiologen anzunehmen, dass dem Speichel die Function zukomme, die Amylacea der Nahrungsmittel aufzuschliessen, d. h. in Traubenzucker zu verwandeln, allein demungeachtet wird diese Ansicht von einzelnen Physiologen, namentlich von Cl. Bernard, mit Entschiedenheit bekämpft, indem er darauf hinweist, dass dieses Umwandlungsvermögen dem frischen Speichel gar nicht zukomme, und er dasselbe erst an der Luft erlange, also unter Umständen, unter welchen auch andere thierische Stoffe und Secrete, wie Blutserum, Fibrin, zu Fermenten werden. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen könne daher der Speichel keine grosse Wirkung auf Stärkmehl äussern. Man hat auch darauf hingewiesen, dass die Natur in dem pankreatischen und dem Darmsaft viel kräftigere Mittel geschaffen habe, um im Darme Stärkmehl in Zucker zu verwandeln.

Immerhin bleibt es in hohem Grade bemerkenswerth, dass der Speichel auch in anderer Beziehung ein dem Emulsin ähnliches kräftiges Ferment darstellt, insofern er nämlich, wie Städeler gezeigt hat, Salicin sehr energisch in Saligenin und Zucker zerlege. Zur Zerle-



gung von 1 Grm. Salicin wurde eine Quantität Speichel verwendet, wie sie in einer Viertelstunde gesammelt werden konnte.

Die mechanische und nicht bestrittene Function des Speichels besteht darin, die Nahrungsbissen zu durchfeuchten, schlüpfrig zu machen, und so die Deglutition zu erleichtern. Durch seine schaumige Beschaffenheit vermag der Speichel endlich atmosphärische Luft dem Magen und Darmcanal zuzuführen.

Auch deletäre Wirkungen hat man dem Speichel zugeschrieben, welche derselbe im bestimmten krankhaften Zuständen annehmen soll. So bei heftigen Gemüthsaffecten, bei welchen er eine giftige Wirkung ähnlich der *Aqua toffana* (sic) entfalten soll, bei der Hundswuth, bei welcher der Speichel als Träger des Giftes erschiene. Wright injicirte Hunden menschlichen Speichel und sah darauf Würgen und Erbrechen eintreten, bei Injection in die Venen wollte er gar die Erscheinungen der Hydrophobie beobachten. Jacobowitsch, Bidder und Schmidt wiederholten alle diese Experimente, aber mit negativem Erfolge. Sie beobachteten nach Injection von Speichel in dem Magen gar keine Erscheinungen. Wurde derselbe, beim Tabackrauchen gesammelt, in die Venen eingespritzt, so stellten sich narcotische Erscheinungen und solche von Circulationsstörung ein. Erstere rührten aber vom Taback her, und blieben aus, wenn man sich den Speichel auf andere Weise verschaffte, und letztere waren bedingt durch Obstruction der Capillaren durch die Pflasterepithelien des Speichels. Auch sie stellten sich nicht ein, wenn man den Speichel vorher filtrirte. Die Bedeutung der Mundflüssigkeit bei der Hydrophobie ist ebenfalls noch nicht wissenschaftlich erwiesen. Bruce, Harris und Hartwig versuchten vergebens, durch Einimpfung des Geifers toller Hunde, oder durch Zumischung desselben zu Speisen, die Krankheit auf andere Thiere zu übertragen. Die giftigen Wirkungen des Speichels müssen demnach noch dahingestellt bleiben.

G.-B.

**Speichelsteine<sup>1)</sup>.** Der Speichel enthält unter seinen normalen Bestandtheilen gewisse Stoffe, die unter gewissen Bedingungen zur Bildung unlöslicher Niederschläge Veranlassung geben können. Es sind dieses phosphorsaurer Kalk und Bittererde, deren Lösung im Speichel durch eine noch unbekannte Verbindung mit organischen Materien vermittelt wird, und lösliche Kalksalze, die in kohlensauren Kalk übergehen können. Tritt nun eine abnorme Vermehrung dieser Bestandtheile ein, so schlagen sich dieselben nieder, und werden entweder von dem abfließenden Speichel in dem Maasse, wie sie sich bilden, hinweggeführt, oder sie häufen sich an, vereinigen sich zu grösseren Massen und bilden Concretionen.

Speichelsteine bilden sich dann, wenn jener Niederschlag bereits innerhalb der Speicheldrüsen erfolgt und sich zu so grossen Massen verkittet, dass sie das Lumen der Ausführungsgänge übertreffen

<sup>1)</sup> Literatur: Wright, On the physiology and pathology of the saliva. London 1847. p. 57. — v. Bibra, Medicin. Correspondenzbl. bair. Aerzte. 1843. — Lecanu und Besson in L. Gmelin's Handb. d. Chem. 3. Aufl. 1829, Bd. II, 2, S. 1399; u. J. Vogel's pathol. Anatom. S. 331 u. Golding-Bird, Die Harnsedimente u. s. w. S. 93. — Weitere Analysen findet man mitgetheilt in Berzelius' Lebrb. d. Chem. 3. Aufl. Bd. IX, S. 228; John in Mecl's Archiv, Bd. VI, S. 4 u. Rath in Baumgarten's Zeitschr. f. Chirurg. Bd. I, Hft. 2, S. 28.

und nicht mehr ausgeleert werden können. Die so gebildeten Speichelsteine wachsen weiter, indem sie sich durch Juxtaposition vergrössern, und können eine beträchtliche Grösse erreichen. Sie finden sich entweder im Parenchym der Speicheldrüsen oder in deren Ausführungsgängen. Es sind rundliche oder längliche Concretionen, welche die Grösse einer Mandel, einer Olive, ja eines Taubeneies erreichen können, von weisslicher Farbe, gewöhnlich aus concentrischen Lagen von deutlicher Schichtung bestehend, zuweilen aber ohne deutliche Schichtung, zuweilen kreideähnlich und leicht zerreiblich, zuweilen aber auch steinhart. Im Inneren enthalten sie bisweilen einen Kern von mehr grünlicher Färbung. Ihre Hauptbestandtheile sind kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, durch thierische Materie verbunden, wie nachstehende Analysen zeigen <sup>1)</sup>:

	Wright			v. Bibra	Lecanu	Besson	Golding Bird
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlensaur. Kalk	81,3	79,4	80,7	13,9	20	16	2
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	4,1	5,0	4,2	38,2	75	55	75
Phosphorsaure Magnesia . . . .	—	—	—	5,1	—	1	—
In Wasser lösliche Salze . . .	6,2	4,8	5,1	38,1	—	—	—
Thierische Materie . . . . .	7,1	8,5	8,3		5	25	23
Wasser u. Verlust	1,3	2,3	1,7	6,3		2	—
	100,0	100,0	100,0	100,6	100	98	100

Erfolgt der Niederschlag nicht in den Speicheldrüsen, sondern erst in der Mundhöhle, so kann er sich an den Zähnen anlegen, und bildet dann den sogenannten Weinstein der Zähne. Wahrscheinlich aber tragen zur Bildung dieses Weinstains nicht allein die eigentlichen Speicheldrüsen, sondern auch die übrigen kleinen Drüsen der Mundhöhle, die sogenannten Weinstaindrüsen, bei. Der Weinstein der Zähne ist ähnlich zusammengesetzt wie die Speichelsteine, wie nachstehende Analysen erläutern. In 100 Thln. fanden:

	Berzelius	Vauquelin
Phosphorsaure Erdsalze . . . . .	79,0	66
Kohlensauren Kalk . . . . .	—	9
Schleim (mit Epithelien?) . . . . .	12,5	13
Speichelstoff (?) . . . . .	1,0	—
In Salpetersäure lösliche thierische Materie .	7,5	5
Wasser . . . . .	—	7

G.-B.

<sup>1)</sup> Schulze (Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 29.) fand in Speichelsteinen von Ochs und Pferd in 100 Theilen: 83 bis 91 Thle. kohlensauren Kalk, das Uebrige von den übrigen oben angeführten Bestandtheilen.

Speichelstoff, s. Ptyalin, Bd. VI, S. 686 u. Speichel, S. 82.

Speise, Speis nennt der Hüttenmann die beim Ausschmelzen von arsen- oder antimonhaltenden Kobalt-, Blei- u. a. Erzen fallenden Producte, Verbindungen, welche Arsen oder Antimon als negativen Bestandtheil enthalten, wie z. B. die Kobaltspeise der Blaufarbenwerke (s. Bd. VII, S. 1001).

Speise, syn. Magneteisenkies oder Magnetkies.

Speise. Thierisches Leben ist beständiger Stoffverbrauch. In jedem Momente seines Daseins giebt das Thier an die Aussenwelt Bestandtheile seiner Organe und Gewebe ab, die theils durch im Körper selbst liegende Bedingungen, theils durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, der eingeathmet wird, ihre organisirte Form einbüßen, und zu immer einfacheren und einfacheren Verbindungen umgesetzt, den Organismus verlassen. Im Thiere sind die stofflichen Lebenserscheinungen an die Aufnahme von Sauerstoff gebunden, der, indem er die intermediären Glieder des Stoffwechsels zu ihren Endproducten oxydirt, als Kohlensäure und Wasser durch Lunge und Haut, in anderen einfachen Verbindungsformen durch die Nieren austritt, und dadurch eine beständige Abnahme an Masse bewirkt. Berücksichtigen wir nun, dass, nach den Versuchen von Lavoisier und Menzie, von einem erwachsenen Manne in einem Jahre 700 bis 800 Pfd. Sauerstoff aufgenommen werden, die an Elemente seiner Organe gebunden vollständig wieder austreten, so ist es klar, dass die Thiere in einem gewissen Zeitraume alle brennbaren Bestandtheile verlieren müssten, wenn ihnen für den beständigen Verlust an Stoff, den sie erleiden, nicht Ersatz durch Zufuhr von aussen geboten würde. Dieser Ersatz wird durch die Nahrung geliefert, und es fallen im physiologischen Sinne der Begriff von fester Nahrung und Speise zusammen. Soll aber die Speise den erforderlichen Ersatz wirklich leisten, so muss sie dem zu Ersetzenden physiologisch äquivalent sein, und den Nahrungsstoff in einer assimilirbaren Form enthalten. Vgl. Ernährung. G.-B.

Speiskobalt, syn. Smaltit.

Speiskobalt fasriger, Strahlkobaltkies wurde Arsenikkobalt genannt, welcher in kugligen nierenförmigen krystallinisch-stängligen bis faserigen Partien vorkommt und in der Zusammensetzung mit dem Smaltit und Safflorit übereinstimmt. Nur das specifische Gewicht entscheidet, wie bei dem Safflorit angegeben worden ist, ob solche Vorkommnisse zu diesem oder zu dem Smaltit gehören, weil derartige Aggregate, wenn auch seltener, bei tesseral krystallisirenden Mineralen vorkommen können. Der fasrige Speiskobalt, welcher zu Schneeberg in Sachsen vorkommt, und von John<sup>1)</sup> analysirt wurde, gehört wegen des höheren specifischen Gewichtes = 7,28 zum Safflorit. K.

Speiskobalt, gelber, von Ullmann<sup>2)</sup>, wird für ein inniges Gemenge von Smaltit mit Pyrit gehalten.

<sup>1)</sup> Dessen Chem. Untersuch. Bd. II, S. 236. — <sup>2)</sup> Dessen systematisch tabellarische Uebersicht S. 422.

Speiskobalt, grauer, syn. Eisenkobaltkies.

**Spergelheu, Spergelkraut.** E. Wolff erhielt bei wiederholten Untersuchungen der Pflanze, die theils auf ungedüngtem Boden gewachsen war, theils auf solchem der mit Holzasche oder mit Zusatz von Potasche, von Soda, von Magnesia, von Säuren u. s. w. gedüngt war, bei sieben Analysen von 8,4 bis 9,8 Proc. Asche, davon waren 48,3 bis 54,0 Thle. lösliche Salze und 51,7 bis 46,0 Thle. unlösliche. Die Asche enthielt in 100 Theilen:

Kali . . .	24,3 bis 28,3	Schwefelsäure . . .	1,8 bis 3,9
Natron . . .	0,6 „ 1,1	Kieselerde . . .	1,0 „ 1,2
Kalk . . .	13,1 „ 15,0	Kohlensäure . . .	24,2 „ 27,3
Magnesia . . .	7,6 „ 9,2	Phosphorsäure . . .	10,2 „ 11,6.
Chlornatrium . . .	8,5 „ 11,1		Fe.

**Sperma s. Samenflüssigkeit.**

**Spermaceti s. Wallrath und Cetyloxydhydrat.**

**Spermatin,** nach Vauquelin der Hauptbestandtheil des Samens (s. Samenflüssigkeit Bd. VII, S. 225).

**Spessartin, Manganthongranat, Mangangranat, Mangankiesel, Braunsteinkiesel, granatförmiges Braunsteinerz, Mangesian Garnet,** ist eine eigenthümliche Art in der Gruppe der Granate, welche nach den Analysen von Klaproth<sup>1)</sup> des vom Spessart, von Seybert<sup>2)</sup> des von Haddam in Connecticut, von d'Ohsson<sup>3)</sup> des von Broddbo bei Fahlun in Schweden, von C. Rammelsberg<sup>4)</sup> von Mallet<sup>5)</sup> des von Haddam in Connecticut und von K. v. Lissenko<sup>6)</sup> des von Miask am Ural wesentlich der Formel  $3\text{MnO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$  entspricht, und neben Manganoxydul und Thonerde auch Eisenoxydul oder Oxyd enthält. Ausser krysalisirt in der Gestalt 2O2 ohne oder mit  $\alpha\text{O}$ , kommt er auch derb mit schaliger Absonderung vor, hat muscheligen bis unebenen Bruch, hyacinth- bis bräunlichrothe, röthlich- oder gelblichbraune Farbe, wachsartigen Glasglanz, ist mehr oder weniger durchscheinend, hat weissen Strich, die Härte = 7,0 bis 7,5, das specif. Gewicht = 3,7 bis 4,38, schmilzt vor dem Löthrohre ziemlich leicht zu einer schwarzen Kugel und zeigt mit Borax geschmolzen starke Manganreaction. K.

**Sphaeria deusta.** Ein kleiner Pilz zu der Abtheilung *Pyronemycetes* Wallroth gehörend. Die organische Substanz des Pilzes, mit Salzsäure von Aschentheilen befreit, wird weder von Säuren noch von Alkalien in ihre Bestandtheile zerlegt; von Salpetersäure wird sie zerstört; sie enthält 61,6 Thle. Kohlenstoff, 4,0 Thle. Wasserstoff, 1,2 Thle. Stickstoff, 33,1 Thle. Sauerstoff. Der frische Pilz enthielt 6,5 Proc. Asche, die alkalisch reagirt, reich an Kohlensäure ist und auch Eisenoxyd enthält (Knop<sup>7)</sup>).

**Sphaerococcus crispus s. Carragheen.**

<sup>1)</sup> Dessen Beiträge Bd. II, S. 244. — <sup>2)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. VI, p. 155. — <sup>3)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXX, S. 346. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 299. — <sup>5)</sup> Rammelsb. Suppl. Bd. V, S. 124. — <sup>6)</sup> N. v. Kokscharow's Materialien zur Mineralogie Russlands Bd. III, S. 230. — <sup>7)</sup> Pharm. Centralbl. 1851, S. 648.



Sphäroidalzustand s. unter Leidenfrost's Versuch, Bd. IV, S. 818.

Sphärolith, syn. Sphärolith.

Sphärosiderit wurde zunächst der in kugligen Gestalten vorkommende Eisenspath als auch der Eisenspath überhaupt und Gemenge desselben mit Thon in sphärischen Gestalten genannt, ausserdem auch dieser Name auf Brauneisenerz und braunen Thoneisenstein übertragen, die gleichfalls in sphärischen Gestalten vorkommen, was der nothwendigen Verwechslung wegen vermieden werden sollte. K.

• Sphärostilbit, *Spherostilbite* nannte Beudant <sup>1)</sup> ein auf den Faröern vorkommendes Mineral, welches kuglige Gestalten mit centraler Faserbildung im Innern und Perlmutterglanz bildet, das specif. Gewicht = 2,31 und die Härte über 3 hat. Vor dem Löthrohre ist es mit Aufblättern und Aufblähen schmelzbar, in Säuren mit Gallertbildung auflöslich, und enthält, nach Beudant, 55,9 Proc. Kieselsäure, 16,6 Thonerde, 9,0 Kalk, 0,7 Natron und 17,8 Wasser, wonach man es wohl nur als eine Varietät des Desmin zu betrachten hat, der öfter in solchen kugligen Gestalten vorkommt. K.

Sphärolith, Sphärolith, Nierenstein, wurden kuglige Körner oder unvollkommen kuglig gestaltete Partien genannt, welche in Pech- und Perlstein prophyrtartig ausgeschieden vorkommen, und ihrer chemischen Beschaffenheit nach der Masse des Perlsteins am nächsten kommen. Weil diese kugligen Körner im Innern unvollkommen fasrig bis stänglig erscheinen, kann man wohl annehmen, dass der Sphärolith durch den beim Festwerden sich geltend machenden Krystallisationsprocess entsteht, die Substanz jedoch noch nicht frei genug von Beimengungen ist, um sie als Species bestimmen zu können. Der Sphärolith ist grau, gelb, braun, roth, wenig glänzend bis matt, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, hat splittrigen Bruch, die Härte = 7,0, das specif. Gewicht = 2,4 bis 2,5 und schmilzt vor dem Löthrohre zerknisternd an den Kanten schwierig zu weissem Email. Die Analysen des Minerals von Ficinus <sup>2)</sup> und von Erdmann <sup>3)</sup> des von Hlinik in Ungarn führen zu keiner annehmbaren Formel.

Sphagnum. Ein Laubmoos, welches namentlich sich auf Torfmooren häufig findet, und oft auch einen wesentlichen Antheil an der Torfbildung gehabt hat. *Sph. acutifolium*, das Torfmoos, enthält nach C. Sprengel <sup>4)</sup> 3,05 Proc. Asche, darin 10,9 Thle. Kali, 13,9 Thle. Natron, 5,8 Thle. Magnesia, 3,4 Thle. Thonerde, 7,0 Thle. Eisenoxyd, 43,8 Thle. Kieselsäure, 4,0 Thle. Schwefelsäure, 11,2 Thle. Chlor.

Sphalerit, syn. Zinkblende.

Sphen, syn. Titanit.

<sup>1)</sup> Traité de min. T. II. p. 120. — <sup>2)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXIX, S. 136.

<sup>3)</sup> Journ. f. techn. Chem. Bd. XV, S. 32. — <sup>4)</sup> Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. VIII, S. 282.

**Sphenomit** nannte C. U. Shepard <sup>1)</sup> ein im Meteorstein von Juvenas vorkommendes Mineral, welches mit Augit und Anorthit verwachsen, graubraune, ins gelbliche fallende tafelförmige sehr kleine Krystalle bildet, deren Härte = 5,5 ist. Vor dem Löthrohre schmilzt der Sphenomit leicht zu schwarzem magnetischen Glase, löst sich mit Brausen im Borax und zeigt dann ähnliche Reaction wie Sphen (Titanit). Er ist in Salpetersäure löslich, ein in Ammoniak unlösliches schweres weisses Pulver hinterlassend. Die Lösung enthält Kieselsäure und Kalk.

**Sphragid**, syn. Siegelerde.

**Spiauter**, älterer Name für metallisches Zink.

**Spiköl**, *Oleum spicae*. Das echte Spiköl (*huile d'aspic*) ist das durch Destillation mit Wasser aus der *Lavandula Spica* Dec. erhaltene ätherische Oel, welches weniger angenehm riecht als das echte Lavendelöl, specifisch schwerer ist und mehr Camphor absetzen soll. Nach Gastell wird das Spiköl aus den Blättern und Stengeln, das eigentliche Lavendelöl nur aus den Blüthen der Lavandula-Arten erhalten. Das Spiköl ist meistens mit Terpentinöl verfälscht, oft wird über Lavendelstengel oder -Blätter destillirtes Terpentinöl oder selbst reines Terpentinöl als Spiköl bezeichnet. Das Terpentinöl soll in Alkohol schwerer löslich sein als Spiköl, und wenn ein solches mehr als 5 Thle. Weingeist von 0,894 zur Lösung erfordert, so soll das ein Beweis von Verfälschung mit Terpentinöl sein (Gastell).

**Spiegelbelegen** s. unter Glas, Bd. III, S. 565, und unter Silber, Bd. VII, S. 901.

**Spiegelblende** s. Zinkblende.

**Spiegeleisen**; blätterigkrystallinisches weisses Eisen (s. d. Art. Roheisen unter Eisen).

**Spiegelerz**, Spiegeleisen, syn. Eisenglanz.

**Spiegelglanz**, syn. Tellurwismuth.

**Spiegelglas** s. unter Glas, Bd. III, S. 560.

**Spiegelmetall**, *Metal à miroirs*, *Speculum metal*. Eine sehr harte und politurfähige Kupfer-Zinnlegirung, die deshalb zu Metallspiegeln, namentlich zu den Spiegeln der Teleskope angewendet wird. Die Legirung enthält etwas mehr als 2 Thle. Kupfer auf 1 Thl. Zinn, so sollen auf 64 Thle. Kupfer 29 Thle. Zinn, oder auf 69 Thle. Kupfer 32 Thle. Zinn genommen werden; eine ähnliche Zusammensetzung soll der Spiegel des grossen Teleskops von Lord Ross haben; Edmunds empfiehlt auf 32 Thle. Kupfer 15 bis 16 Thle. Zinn und etwas Arsen (etwa 2 Thle.); Elsner fand in einem chinesischen Spiegel 80,8 Thle. Kupfer, 9,5 Thle. Blei, 8,5 Thle. Antimon. Bei der Darstellung wird zuerst das Kupfer geschmolzen, und dann das Zinn eingerührt; das Arsen wird erst beim Umschmelzen der Legirung kurz vor dem Abgiessen zugesetzt.

<sup>1)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848 S. 1314.

Die Legirung muss weiss, dicht, feinkörnig und so hart sein, dass sie eine schöne Politur annimmt; sie darf beim Abkühlen nicht Sprünge bekommen und an der Luft nicht anlaufen. Durch zu viel Zinn wird die Legirung bläulichweiss und verliert an Glanz. Ein Zusatz von Arsen soll die Masse dichter machen, und daher politurfähiger; die Masse wird aber leicht krystallinisch, und läuft auch an der Luft an, wenn zu viel Arsen genommen wird; dieser Zusatz wird daher in neuester Zeit als sehr unzweckmässig bezeichnet. Auch ein Zusatz von Silber soll nachtheilig sein, weil dadurch die Legirung an Härte verliert.

In neuester Zeit sind statt dieser Metallspiegel Silberspiegel angewendet, welche durch Versilberung von Glas nach Liebig dargestellt wurden; nach Steinheil haben diese vor den Metallspiegeln den Vorzug, viel mehr Licht zu geben. Fe.

Spiegelwismuthglanz, syn. Tellurwismuth.

Spiersäure, syn. für Aepfelsäure.

Spiessglanz, die ältere Bezeichnung für Antimon, weil der „rohe Spiessglanz“, das *Antimonium crudum* (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 117) ein sehr auffallendes strahlig-krystallinisches Gefüge zeigt.

Spiessglanz, arsenikalischer, syn. Allemontit.

Spiessglanzbleierz, syn. Bournonit.

Spiessglanzblende, syn. Rothspiessglanzerz.

Spiessglanzblüthe, syn. Rothspiessglanzerz.

Spiessglanzfahlerz s. Fahlerz.

Spiessglanzseife s. unter Seife, medicinische.

Spiessglanzverbindungen s. Antimonverbindungen.

Spiessglanzweiss, syn. Weissspiessglanzerz.

Spiessglas oder Spiessglanzglas s. Antimon-glas.

*Spigelia*. Diese Pflanzengattung gehört zu den Gentianeen. Die *Spigelia anthelmintica*, ein einjähriges Gewächs Südamerikas, enthält, nach Feneulle <sup>1)</sup>, in den Blättern neben fettem Oel und in den Wurzeln neben ätherischem Oel einen amorphen sehr bitter widrig schmeckenden, in Wasser und Weingeist löslichen Körper, der die Ursache der wurmtreibenden Wirkung der Pflanze sein soll; Ricord-Madianna <sup>2)</sup> fand keinen solchen Bitterstoff.

*Spilanthus oleracea*. Eine einjährige in Ostindien und Südamerika einheimische Pflanze zu den Synanthereen gehörend, die ihren scharfen Geschmack einem scharfen ätherischen Oel zu verdanken

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. 1823, T. IX, p. 197. — <sup>2)</sup> Brandes' Archiv Bd. XXV, S. 28.

scheint; die weingeistige Tinctur der Blätter und Blüthen dieser Pflanze ist als *Paraguay-Roux* bezeichnet.

*Spilanthes tinctoria* enthält ein Chromogen, welches an der Luft Indigo liefert.

Spilit wurde eine Varietät des Diabasmandelsteins genannt, jedoch ohne dass dieser Name als einer bestimmten Gebirgsart angehörig in Gebrauch gekommen ist. K.

*Spinacia oleracea*, Spinat. Der zu den Chenopodiaceen gehörende als Küchenkraut vielfach benutzte Spinat enthält, nach Bracconnot, in den Blättern saure oxalsaure, äpfelsaure und phosphorsaure Salze. In der lufttrockenen Pflanze fand Th. Richardson<sup>1)</sup> 2,03 Proc., in der bei 100° C. getrockneten Pflanze Saalmüller<sup>2)</sup> 19,7 Proc. Asche. Diese enthielt in 100 Thln.:

	Richardson	Saalmüller
Kali . . . . .	9,7	23,4
Natron . . . . .	35,0	24,6
Kalk . . . . .	13,1	10,6
Magnesia . . . . .	5,3	7,5
Schwefelsäure . . . . .	9,3	4,4
Kieselsäure . . . . .	3,1	5,9
Phosphorsäure . . . . .	7,9	8,6
Phosphorsaures Eisenoxyd	8,7	—
Chlornatrium . . . . .	7,9	12,8
Eisenoxyd . . . . .	—	2,1

Spindelbaum, *Evonymus europaeus*, eine zu den Celastrineen gehörende Pflanze. Das leichte Holz dieses Baumes wird gern zur Kohle für Schiesspulver verwendet (s. Bd. VII, S. 312); die rothen Samenkapseln schmecken, nach Grundner<sup>3)</sup>, salatartig und enthalten Traubenzucker, Cerin, Gerbstoff, Harze, Citronensäure u. s. w. Die orangefarbige Samenhülle enthält, nach ihm, ein fettes Oel, das beim Auspressen den Farbstoff auflöst; die rosenrothe Samenschale enthält Gerbsäure, Gummi, Aschenbestandtheile u. s. w., in den Samenkernen fand sich neben Emulsin, Zucker, Gummi u. s. w. 3,9 Proc. Harz und 28,1 Proc. fettes Oel.

Spindelbaumsamenöl, *Huile de fusain*, *Spindletree-oil*. Das durch Auspressen des Samens erhaltene fette Oel ist klar, dickflüssig, rothbraun, in dünnen Schichten gelb, es hat einen widrigen Geruch und einen bittern hintennach kratzenden Geschmack, sein specifisches Gewicht ist 0,938; mit Wasser geschüttelt ertheilt es diesem einen bittern Geschmack, in Weingeist ist es schwer, in Aether leicht löslich. Das Oel geseht bei — 12° bis 16° C., mit dem Fett scheidet sich dann auch ein grosser Theil des Farbstoff aus, beim vorsichtigen Schmelzen des Oels bleibt dieses in schönrothen Körnern an den Wandungen des Glases zurück.

Das Oel enthält ausser dem Farbstoff ein bitteres Harz, Spindel-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Tabelle; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 1074. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. T. LVIII, S. 389. — <sup>3)</sup> Buchner's Repertor. [2.] Bd. XLVII, S. 315; Pharm. Centralbl. 1847, S. 871.



baumbitter oder Evonymin von Riederer <sup>1)</sup>, ausser diesem noch flüchtige Säuren. Schweizer <sup>2)</sup> erhielt bei der Verseifung des fetten Oels neben Oelsäure und Margarinsäure Essigsäure und Benzoësäure, welche beiden Säuren sich nach dem Verseifen des Oels in der Unterlauge finden. Schweizer nimmt an, dass die Essigsäure an Glyceryloxyd gebunden als Acetin in dem Oel enthalten, die Benzoësäure dagegen frei darin sei. er schliesst dies aus dem Umstande, dass die alkoholische Lösung des Oels sauer reagirt. Das Spindelbaumöl wird namentlich in der Schweiz durch Auspressen gewonnen, und hier theils als Lampenöl benutzt, theils gegen Ungeziefer in den Haaren bei Menschen und Thieren angewendet, sowie auch bei Wunden.

Fe.

Spinell, Rubinspinell, rother Spinell, dodekaëdrischer Korund, *Spinelle*, *Alumine magnesiée*, *Spinel*, krystallisirt tesseral, bildet gewöhnlich Octaëder, oder Combinationen desselben mit dem Rhombendodekaëder und auch mit dem Leucitoëder, häufig Zwillinge nach dem Gesetze, dass die Octaëderfläche Verwachsungsfläche ist; ausser deutlichen Krystallen finden sich auch mehr oder weniger abgerundete, oder nur Krystallkörner, lose im aufgeschwemmten Lande oder im Sande von Flüssen in Folge der Zerstörung der ihn ursprünglich enthaltenden Gebirgsmassen. Spuren von Spaltungsflächen parallel den Octaëderflächen, Bruch muschlig. Roth, besonders karminroth, bläulichroth bis blau, braun, gelb, farblos, glasartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend; Härte = 8,0, specif. Gewicht = 3,5 bis 3,6. Vor dem Löthrohr unschmelzbar, in Säuren unlöslich; mit zweifachschwefelsaurem Kali geschmolzen dagegen vollständig löslich. Mehrfache Analysen haben die Formel  $MgO \cdot Al_2O_3$  ergeben, mit etwas Eisen oder Chrom. Der als Edelstein geschätzte Spinell hat nach den Farben verschiedene Namen erhalten, indem der hochrothe wegen der Aehnlichkeit mit Rubin Rubin-Spinell, der blassrothe Ballasrubin, *Rubin balais*, der bräunlich rothe wegen der Aehnlichkeit mit gewissen Granaten Almandin, der gelblich rothe Rubicel genannt wurde.

Der Eisengehalt des Spinell, Eisenoxydul die Magnesia, Eisenoxyd die Thonerde in geringen Mengen vertretend, wird zuweilen auch grösser, und die dadurch hervorgehenden Mineralvorkommnisse, welche in ihren Eigenschaften durch den höheren Eisengehalt etwas abweichen, sind als eigene Species vom Spinell getrennt worden, wie der Chlorospinell und Pleonast, können aber ebensogut als Varietäten des Spinell angesehen werden. Was den Chlorospinell betrifft, welcher in der Gegend von Slatoust am Ural im Talkschiefer gefunden und von G. Rose <sup>3)</sup> so genannt wurde, und welcher nach H. Rose's Analysen um 10 Proc. bis 15 Proc. Eisenoxyd und Eisenoxydul enthält, so ist derselbe durch seine grüne Farbe und gelblichweissen Strich ausgezeichnet und hat das specif. Gewicht = 3,591 bis 3,594. Vor dem Löthrohre erhitzt, wird er bräunlich grün und erlangt nach dem Erkalten seine ursprüngliche Farbe. Der Pleonast dagegen (auch schwarzer Spinell, Ceylanit, Candit, Chrysomelan genannt) findet sich lose, an verschiedenen Orten oder eingewachsen, und bildet zuweilen bis über

<sup>1)</sup> Buchner's Repert. [2.] Bd. XLIV, S. 1. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 487. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. L, S. 653; G. Rose's Reise nach dem Ural Bd. II, S. 117, u. 474.

zollgrosse Krystalle, welche vorherrschend schwarz gefärbt sind, zum Theil ins Grünliche, Bräunliche oder Bläuliche übergehen mit graulichweissem oder grauem Strichpulver. Er ist meist undurchsichtig bis schwach durchscheinend, glasartig glänzend, hat muschligen bis unebenen Bruch und zeigt zuweilen deutliche Blätterdurchgänge parallel den Octaëderflächen. Die Härte ist = 7,5 bis 8,0, das specif. Gewicht = 3,7 bis 3,8. Er zeigt vor dem Löthrohre stärkere Eisenreaction, da er, wie mehrfache Analysen gezeigt haben, eisenhaltig ist und der Eisengehalt bis über 20 Proc. steigt. Ausser in eingewachsenen und losen Krystallen bis Krystallkörnern findet er sich auch derb, mit krystallinisch-körniger Absonderung.

Vom Spinell wurde auch längere Zeit der sogenannte Sapphirin getrennt, welcher octaëdrische Krystalle und Krystallkörner bildet, sapphirblau, graulichblau, auch grünlich gefärbt ist und das specif. Gewicht = 3,4 bis 3,7 hat. Die Trennung des Sapphirin, wie ihn Giesecke<sup>1)</sup> nannte, wurde dadurch hervorgerufen, dass die Analysen desselben ausser etwas Eisen einen wechselnden Gehalt an Kieselsäure ergaben, welcher offenbar von Beimengungen herrührt. Dies zeigen die Analysen des Sapphirin von Aker in Schweden nach Berzelius<sup>2)</sup> und nach Abich<sup>3)</sup>, des von Fiskens in Grönland nach Stromeyer<sup>4)</sup>, eines Sapphirin nach Damour<sup>5)</sup>. Dass überhaupt Kieselsäure im Sapphirin gefunden wurde, ist in der Gruppe der Spinelle kein einzelstehendes Factum, wie namentlich die Pleonaste zeigen, ohne dass man dort daran dachte, die Kieselsäure mit in die Mineralsubstanz zu rechnen. Dafür ist aber auch der grönländische, der im Glimmerschiefer vorkommt und am meisten Kieselsäure enthält, am wenigsten rein zu erhalten.

K.

### Spinell, schwarzer, s. Spinell.

Spinellan wurde die blaue Abänderung des Nosean genannt, eines Minerals, welches sich in verschiedenartigen Gesteinen der vulcanischen Gegenden unweit Andernach am Rhein findet, und selbst wieder von einzelnen Mineralogen dem Hauyn zugezählt wird, mit welchem es in der Krystallisation und anderen Eigenschaften übereinstimmt, jedoch in der Zusammensetzung insoweit abweicht, als hier mit dem Natron-Thonerdesilicat, welches beiden zu Grunde liegt, noch schwefelsaures Natron verbunden ist, so dass man auf Grund der verschiedenen Analysen die Formel  $3 \text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + 3 (\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3) + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3$  aufgestellt hat. Die Krystallgestalten des Nosean (Nosin, Spinellan, Sapphirin u. s. w.) sind tesserale, meist  $\infty\text{O}$ , seltener  $\infty\text{O}$  mit  $\infty\text{O}\infty$  oder  $\text{O}$ , gewöhnlich unregelmässig ausgebildet, verzerrt oder in Gestalt krystallinischer Körner, einzeln oder verwachsen zu locker körnigen Aggregaten; spaltbar ziemlich deutlich nach  $\infty\text{O}$ , Bruch muschlig bis uneben; grau, blau, braun, schwarz, glasartig glänzend, mit Neigung in Wachsglanz, halbdurchsichtig bis undurchsichtig; Strich weiss bis grau; Härte = 5,5 bis 6,0; spröde; specif. Gewicht = 2,25 bis 2,28. Vor dem Löthrohre sich entfärbend, schwierig und ruhig zu blasigem Glase schmelzbar; in Salzsäure löslich und Kieselgallerte abscheidend.

<sup>1)</sup> Stromeyer's Untersuch. S. 391. — <sup>2)</sup> Abhandl. i Fysik T. I, p. 104. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXIII, S. 306. — <sup>4)</sup> Dessen Untera. S. 397. — <sup>5)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1849, S. 735.

Es analysirten: Klaproth <sup>1)</sup> den vom Laacher See, Bergemann <sup>2)</sup> den vom Laacher See, Varrentrapp <sup>3)</sup> den vom Laacher See und von Niedermendig am Rhein, Whitney <sup>4)</sup> den vom Laacher See und von Niedermendig am Rhein. Ausser den in der Formel angegebenen Bestandtheilen wurden noch geringe Mengen Kalk, Eisenoxyd, Mangan-  
oxyd, Wasser und Chlor gefunden. K.

### Spinellin s. Titanit.

Spinnenfäden<sup>5)</sup>, Spinnengewebe. Die Spinnen führen gleich wie der Seidenwurm einen eigenthümlichen drüsigen Apparat: *Serictorium*, dessen Secret eine Flüssigkeit darstellt, die bei ihrem Hervortreten aus feinen Ausführungsgängen sogleich zu einem klebrigen elastischen Faden gesteht, der an Allem, womit er in Berührung kommt, so fest haftet, dass er eher zerreisst, als sich ablöst. Aus solchen Fäden besteht das Spinnengewebe. Nach der Untersuchung von Cadet de Vaux löst sich beim Kochen mit Wasser etwa die Hälfte des Spinnengewebes auf, und die wässerige Lösung reagirt auf Chlorüre, schwefelsaure Salze und Kalksalz. Beim Verdunsten bedeckt sie sich mit einer Haut, die sich weggenommen immer wieder erneuert. Zuletzt bleibt ein Extract zurück, woraus Alkohol ungefähr den vierten Theil aufnimmt. Das Alkoholextract ist braun, zerfliesslich, schmeckt scharf, und enthält ausser organischen Stoffen auch Salmiak. Der in Alkohol unlösliche Theil ist körnig wie durch Kochen geronnenes Blut (?), und hat einen schwächeren Geschmack. Alkohol zieht aus dem ursprünglichen Spinnengewebe ein Harz aus, welches durch Wasser mit grau-licher Farbe gefällt wird, und nach dem Verdunsten eine braune syrup-artige Masse von anfangs süsslichem hintennach scharfem Geschmacke hinterlässt. Das mit Alkohol ausgezogene Spinnengewebe giebt beim Verbrennen eine Asche, welche kohlen-saures Natron, Kochsalz, Gyps, kohlen-sauren Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und Thonerde enthält. — Setzt man zu mit Wasser befeuchtem Spinnengewebe kaustisches Kali, so entwickelt sich starker Ammoniakgeruch. Eine weitere Analyse des Spinnengewebes von Santagata ergab in 100 Thln. derselben: Chlormagnesium 4,0, phosphorsaures Natron 3,42, phosphorsau-  
ren Kalk 2,80, kohlen-sauren Kalk 1,20, schwefelsauren Kalk 3,58, Kieselerde 1,00, Harz 11,0, Farbstoff 13, Mucus 13, Faser (Fibroin?) 36,0, Eisenoxyd 1. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass der Werth dieser Analysen bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Wis-senschaft ein sehr geringer ist, denn sie lassen die Hauptfrage, wel-cher Art der organische Bestandtheil der Spinnenfäden ist, gänzlich unerledigt. Wenn man annimmt, dass die sogenannten Herbst-fäden, die unzweifelhaft organischen Ursprungs sind, mit dem Spin-nengewebe übereinstimmen, so wäre der Hauptbestandtheil dersel-ben, Fibroin, und ihre Zusammensetzung von der der Seide qua-litativ nicht verschieden. Mulder fand in den Herbstseiden 15,85

<sup>1)</sup> Dessen Beiträge Bd. VI, S. 375). — <sup>2)</sup> Nüggerath geb. in Rhein. Westph. Bd. II, S. 302. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 515. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 437.

<sup>5)</sup> Literatur: Cadet de Vaux, Berlin. Jahrbücher Bd. XI, S. 165. — Santa-gata, Gazzetta ecclett. Nov. 1836. — Mulder, Pogg. Annal. Bd. XXXIX, S. 498. — Schlossberger, Vergleichende Thierchem. S. 257. — Derselbe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 245.



Fibroïn, 64,00 Albumin, 18,04 leimähnliche Substanz und 2,71 Wachs und festes Fett. Die Fäden selbst enthielten, so wie sie aufgesammelt wurden, 166 Proc. Wasser. Auch Schlossberger hält, ohne übrigens seine Ansicht näher zu begründen, die Herbstfäden für ein Gespinnst von Arachniden; bei Versuchen mit wirklichem Spinnengewebe fand letzterer Chemiker übrigens die allergrösste Uebereinstimmung mit den Seidenfäden; so wie letztere verschwinden auch die Spinnenfäden in Nickeloxydulammoniak und Kupferoxydammoniak vollständig und noch weit schneller als die Seidenfäden, während die Substanz des Badeschwammes in diesen Lösungsmitteln unlöslich ist. Schlossberger hält daher die Substanz der Seide mit der des Spinnengewebes für identisch, aber verschieden von der des Badeschwammes, und schlägt vor, sie zum Unterschiede vom Fibroïn des Badeschwammes „Sericin“ (von *Serica*, Seide) zu nennen. G.-B.

Spinnenkoth<sup>1)</sup>. Die Excremente der Spinnen sind weiss bis weisslichgelb, getrocknet leicht zu pulvern. Sie lösen sich kaum in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol, leicht jedoch in Salzsäure und Schwefelsäure. Auf dem Platinblech erhitzt bräunen sie sich, stossen ammoniakalische Dämpfe aus, und hinterlassen eine schwer verbrennliche Kohle. Die Excremente, mit Salpetersäure vorsichtig abgedampft, hinterlassen einen citronengelben Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. In der alkalischen Lösung erzeugt Salmiak einen gelben, Kohlensäure einen weissen Niederschlag, unterchlorigsaures Natron entfärbt die Lösung, nachdem kurz zuvor eine grünliche Färbung eingetreten war. Nach einiger Zeit entsteht in der farblosen Lösung ein weisslicher Niederschlag. Diese Reactionen hat das Xanthin mit dem Guanin gemein, und in der That hat auch schon J. Davy angegeben, dass der Spinnenkoth einen Körper enthalte, welcher alle Eigenschaften des Xanthicoxyds oder Xanthins besitzt. Gorup-Besanez und Fr. Will haben aber gezeigt, dass der im Spinnenkoth enthaltene, dem Xanthin allerdings ähnliche Körper Guanin sei. Sie haben aus den Spinnenexcrementen salpetersaures so wie salzsaures Guanin und die Plantindoppelverbindung dargestellt, und diese Verbindungen mit aus Guano dargestellten genau verglichen. Das seither mehrfach beobachtete Vorkommen von Guanin im Thierkörper lässt die Auffindung desselben in thierischen Excrementen um so weniger auffallend erscheinen, als wir wissen, dass das Guanin in naher Beziehung zu Harnsäure und Harnstoff steht, und nach den Versuchen von G. Kerner in der That in Harnstoff ausgeführt werden kann. G.-B.

Spinther s. Titanit.

*Spiraea ulmaria*. Die Blumen von *Spiraea ulmaria*, einer zu den Rosaceen gehörenden Pflanze, geben bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, es ist gelb, schwerer als Wasser, riecht wie die Blüthen, fängt bei 85° C. an zu sieden; dieses Oel ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, es enthält hauptsächlich salicylige Säure, die aber in der Pflanze nicht fertig gebildet enthalten war, son-

<sup>1)</sup> Literatur: J. Davy, Edinburgh new phil. journ. Vol. XL, p. 281 u. 335; Berzelius' Jahresber. Bd. XXVII, S. 681. — Gorup-Besanez u. Fr. Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 117.



dern sich erst bei der Einwirkung von Wasser bildete (s. Salicylige Säure, Bd. VII, S. 72), ferner ein indifferentes Oel (welches sich auch beim Schütteln des über die Blumen destillirten Wassers mit Aether erhalten lässt, es enthält 71,2 Kohlenstoff auf 10,1 Wasserstoff und 18,7 Sauerstoff) und eine camphorartige in weissen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt.

Werden die Spiräablumen getrocknet mit Aether ausgezogen, so löst sich der Farbstoff, das Spiräin, neben Fett, Wachs, Spuren von einem ätherischen indifferenten Oel und einer flüchtigen Säure, dagegen lässt sich hier salicylige Säure nicht nachweisen. Das indifferente Oel ist dasselbe, was beim Destilliren der Blumen mit Wasser neben salicyliger Säure erhalten wird. Die Säure findet sich auch in diesem wässerigen Destillat, sie krystallisirt in farblosen Nadeln, ist leicht flüchtig, löst sich leicht in Wasser, schwierig in Aether, und färbt die Eisenoxydsalze blutroth; eine nähere Untersuchung ist wegen der geringen Menge, in welchen die Säure erhalten wird, nicht angestellt. *Fe.*

Spiräain s. Spiräin.

Spiräaöl, Spiräasäure, syn. Salicylige Säure, s. Bd. VII. S. 72.

Spiräin. Spiräain, Spirein, Spiräasäure. Der in den Blüthen der *Spiraea ulmaria* enthaltene Farbstoff, von Pagenstecher nachgewiesen, von Löwig und Weidmann<sup>1)</sup> zuerst dargestellt und untersucht. Formel nach Löwig und Weidmann  $C_{15}H_8O_7$ ; zu den gefundenen Zahlen passt jedenfalls besser  $C_{30}H_{15}O_{14}$ ; Gerhardt giebt die Formel  $C_{42}H_{24}O_{20}$ , die aber schlecht zu den Resultaten passt. Gefunden wurde, nach dem neueren Atomgewicht berechnet, im Mittel 58,9 Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff; es berechnet sich nach

	$C_{15}H_8O_7$	$C_{30}H_{15}O_{14}$	$C_{42}H_{24}O_{20}$
Kohlenstoff . . .	58,4	58,6	57,9
Wasserstoff . . .	5,2	4,9	5,5
Sauerstoff . . .	36,4	36,5	36,7

Zur Darstellung von Spiräin werden die getrockneten Blumen mit Aether ausgezogen, man destillirt von dem Auszug den Aether ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, und löst den ausgeschiedenen Körper nach Trennung des Fetts in heissem Weingeist; aus der erkalteten und von Fett abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten das Spiräin ab, das durch wiederholtes Unkrystallisiren gereinigt wird.

Das Spiräin ist ein grünlich gelbes krystallinisches Pulver von eigenthümlich bitterem, der Spiräa ähnlichem Geschmack; es ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in Weingeist aber leicht in Aether; die verdünnten Lösungen sind gelb, die concentrirten grün, und röthen schwach Lackmus.

Das Spiräin wird beim Erhitzen zersetzt, es schmilzt und wird braun. Verdünnte Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen darauf ein, concentrirte Säure löst es schon in der Kälte mit rother Farbe;

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 236. — Löwig's Chem. d. org. Verbind. 1849, Bd. I, S. 908.

Wasser schlägt es aus der Lösung grösstentheils unverändert nieder, nach längerem Kochen der Lösung in Salpetersäure ist die Flüssigkeit farblos, beim Verdünnen mit Wasser entsteht dann kein Niederschlag mehr; beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt eine hellgelbe stark saure amorphe Masse, welche durch Bleisalze und salpetersaures Quecksilberoxydul gelb, durch Kalksalze, Quecksilberchlorid und Silbersalpeter aber nicht gefällt werden.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chormsäure erhitzt, giebt das Spiräin Ameisensäure und Kohlensäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit grüngelber Farbe, Wasser fällt es unverändert; mit der Säure erhitzt wird es zersetzt, es entwickelt sich schweflige Säure. Brom zersetzt das Spiräin leicht, es bildet sich Bromwasserstoff und ein gelbrother Körper, der ein Gemenge verschiedener Substanzen ist, Weingeist löst davon wenig mit dunkelrother Farbe auf, der Rückstand mit Alkohol gekocht giebt eine gelbliche Lösung; die von Alkohol nicht gelöste Substanz ist in Aether löslich, sie giebt beim Behandeln mit Brom den in Alkohol mit rother Farbe löslichen Körper. Die durch Brom aus Spiräin entstehenden Producte riechen ähnlich der Bromsalicylsäure, und sind leicht schmelzbar.

Das Spiräin löst sich in den Alkalien mit gelber Farbe, beim Erhitzen zersetzt es die kohlensauen Alkalien; Säuren schlagen es unverändert nieder; beim längeren Stehen der alkalischen Lösungen an der Luft werden sie braun.

Die weingeistige Lösung von Spiräin fällt Barytwasser schwefelsaure Thonerde und Zinkoxydsalze gelb, Eisenoxydulsalze dunkelgrün und Eisenoxydsalze schwarz, Kupfersalze werden grasgrün, Brechweinstein citronengelb gefällt; salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen gelbbraunen später dunkelbraun werdenden Niederschlag; Quecksilberchlorid giebt auf Zusatz von etwas Ammoniak einen voluminösen gelben Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd giebt auf Zusatz von Ammoniak einen schwarzen in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag. Essigsaures Blei fällt die alkoholische Lösung von Spiräin carminroth, nach dem Trocknen ist der Niederschlag schwarz, seine Zusammensetzung entspricht nahe der Formel  $4 \text{PbO} \cdot \text{C}_{30} \text{H}_{15} \text{O}_{14}$ . Wird dieses Salz in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so hinterlässt das saure Filtrat eine in Wasser und Weingeist leicht lösliche braune Masse, deren Lösung von Bleisalz nicht roth, sondern gelb gefällt wird.

Gold- und Platinchlorid sowie Gerbstoff reagiren nicht auf Spiräin. Fe.

Spirein s. Spiräin.

Spirhuminsäure nannte Berzelius die humusartige Säure, welche bei Einwirkung von Sauerstoff auf eine alkalische Lösung von salicyliger Säure entsteht; Piria hatte sie der schwarzen Farbe wegen Melansäure genannt (s. bei salicyligsaurem Kali, Bd. VII, S. 81).

Spirige Säure, syn. Salicylige Säure.

Spirimid, syn. Salhydramid, s. Bd. VII, S. 65.

Spirin oder Parasalicyl wurde früher das Benzo-Salicyl genannt (s. d. Bd. VII, S. 75).

**Spiritus, Geist.** Das Wort Spiritus wurde in der älteren Chemie vorzugsweise als Gattungsname für eine Reihe destillirter Flüssigkeiten gebraucht. Die unten stehenden Namen zeigen, wie ganz verschiedenartige Dinge so benannt wurden. Jetzt bezeichnet das Wort Spiritus im gewöhnlichen Leben den *Spiritus Vini* (s. d.), und in den Apotheken ist es der Gattungsname für aromatische alkoholhaltige Destillate so wie für alkoholhaltige Lösungen, z. B. *Spiritus Cochleariae*, *Lavandulae*, *Sp. camphoratus*, *saponatus*. O.

**Spiritus abstractus.** Wenn riechende Substanzen mit Wasser haltendem nicht zu schwachem Weingeist destillirt werden, so bezeichnet man das Destillat als *Spiritus abstractus*, abgezogener Geist, gewöhnlicher als *Spiritus aromaticus*, man unterscheidet *Spiritus aromaticus simplex* und *compositus*.

<b>Spiritus aceti dulcificatus</b>	} <i>seu Liqueur anodinus vegetabilis</i> , eine Lösung von Essigäther (1 Thl.) in Weingeist (3 Thle.), s. unter Essigäther.
<b>s. dulcis,</b>	
<b>Spiritus acetico-aethereus</b>	

**Spiritus aeruginis, s. Spiritus veneris, Kupferspiritus, Grünspanspiritus, Esprit de verdigris, Spirit of verdigris,** nannte man die durch Destillation von krystallisirtem essigsauren Kupferoxyd erhaltene concentrirte Essigsäure (s. d. Art.).

**Spiritus aromaticus s. Spiritus abstractus.**

**Spiritus cerae, Wachsgeist,** die durch trockene Destillation von Wachs erhaltene wässrige Flüssigkeit, brenzliche Oele, Essigsäure u. s. w. enthaltend.

**Spiritus cornu cervi, Hirschhornspiritus,** die durch Destillation von thierischen Stoffen erhaltene Lösung von unreinem kohlen-sauren Ammoniak, s. Hirschhorngeist, Bd. III, S. 864.

**Spiritus fumans Libavii s. wasserfreies Zinnchlorid** (s. d. Art.).

**Spiritus Mindereri,** eine wässrige Lösung von essigsaurem Ammoniumoxyd (s. d. Art.).

**Spiritus muriatico-aethereus s. Spiritus salis dulcis, s. Salzgeist, versüsster,** Bd. VII, S. 215.

**Spiritus muriaticus, Salzgeist, syn. Salzsäure, s. Chlorwasserstoff.**

**Spiritus nitri acidus, syn. Acidum nitricum, s. Salpetersäure.**

**Spiritus nitri aethereus, s. dulcis, s. Salpetergeist** Bd. VII, S. 125.

**Spiritus rector.** Boërhave nahm an, dass die ätherischen Oele Verbindungen von Harzen mit einem eigenthümlichen Riechstoff,



dem *Spiritus rector* seien, dessen Menge den Geruch des ätherischen Oeles bedinge, während die anderen Eigenschaften von der Verschiedenartigkeit der Harze abhängig sei.

*Spiritus salis ammoniacus*, Salmiakgeist, s. Ammoniakflüssigkeit.

*Spiritus salis dulcis* s. *Spiritus muriatico-aethereus*.

*Spiritus salis fumans* oder *Spiritus salis fumans Glauberi*, syn. rauchende Salzsäure.

*Spiritus sulphurico-aethereus*, syn. Weingeisthaltender Aether, 2te Aufl. Bd. I, S. 205.

*Spiritus sulphuris per campanam*. Alte Bezeichnung für wässerige schweflige Säure (s. Bd. VII, S. 587).

*Spiritus sulphuris* s. *Sp. sulphuratus, volatile Beguini*, eine an der Luft rauchende concentrirte Lösung verschiedener Ammoniumpolysulfurete (s. unter Ammoniumsulfurete, 2. Aufl. Bd. I, S. 753).

*Spiritus sylvestris*, Gas sylvestre, veralteter Name für Kohlensäure.

*Spiritus tartari*; *Liquor pyro-tartaricus* nannte man früher die durch trockene Destillation von Weinstein erhaltene braungefärbte brenzliche Flüssigkeit, welche neben Brenzölen Brenzweinsäure, Essigsäure, nach Göbel auch Ameisensäure enthält.

*Spiritus veneris* s. *Spiritus aeruginis*.

*Spiritus vini* (*Spiritus*, Weingeist; *Esprit de vin*, *Spirit*). — Das durch Destillation gewonnene Gemisch aus Alkohol und Wasser, dessen Alkoholgehalt grösser ist als der des Branntweins, also 50 Volumprocente übersteigt. Wenn nicht eine besondere Reinigung stattgefunden hat, enthält der *Spiritus* neben Alkohol und Wasser stets Fuselöl oder Weinöl, was keineswegs ohne Einfluss ist auf den Handelswerth der Waare, aber doch nicht wenigstens nicht immer von so erheblichem Einflusse wie bei dem zum Getränke bestimmten Branntwein. Deshalb dienen zur *Spiritusfabrikation* auch Materialien, welche keinen werthvollen Branntwein liefern, wenn nur der Alkohol aus denselben billig zu stehen kommt (s. *Spiritusfabrikation*), und deshalb verbindet man mit der Angabe über die Abstammung des *Spiritus*, aus welcher die Natur des Weinöls oder Fuselöls erkannt wird — Kartoffelspiritus, Rübenspiritus, Weinspiritus — die Angabe des Alkoholgehalts, der Stärke, in Graden des landesüblichen Alkoholometers oder in anderer landesüblicher Weise — 80-, 90procentiger *Spiritus* u. s. w. (s. Alkoholometrie).

Früher erhielt man in den Brennereien zuerst Branntwein, oder ein noch schwächeres Destillat, den Lutter (S. 111). Durch wiederholte Rectification ward daraus Branntwein dargestellt, und aus diesem rectificirter *Spiritus* von ungefähr 65 bis 75 Vol.-Proc. Alkoholgehalt (*Spiritus*



*Vini rectificatus*), der durch öftere Rectification in höchst rectificirten Spiritus (*Spiritus Vini rectificatissimus*) von 80 bis 90 Vol.-Proc. verwandelt wird. Da jetzt ein völlig fuselfreier Spiritus von 90 bis 94 Proc. fabrikmässig in den sogenannten Spritfabriken für den Handel dargestellt wird, so ist es zeitgemäss, den Apothekern die Darstellung eines entfuselten *Spiritus Vini rectificatissimus* zu erlassen. Der Sprit des Handels, eventuell bis zu 90 Proc. verdünnt, ist *Spiritus Vini rectificatissimus*, so rein wie er von dem Apotheker nicht erhalten wird; den *Spiritus Vini rectificatus* mischt der Apotheker aus Sprit und Wasser.

Unter dem Namen *Spiritus Vini alcoholisatus* geht in den Pharmacopöen und Apotheken reiner Spiritus von ungefähr 96 Proc. Alkoholgehalt. Derselbe wird durch Destillation von *Spiritus Vini rectificatissimus* über entwässernde Substanzen, Chlorcalcium u. a. dargestellt.

Der Spiritus erleidet die ausgedehnteste und mannigfachste Verwendung. Er dient als Brennmaterial in den Spirituslampen, zur Bereitung von Liqueuren, zum Versetzen Verschneiden der Weine, zu Parfümerien (z. B. *Eau de Cologne*) zu Lacken, zur Tischlerpolitur, zur Fabrikation von Essig, zur Anfertigung zahlreicher chemischer und pharmaceutischer Präparate (Aether, Tincturen), und ist ein wichtiges Auflösungsmittel bei chemischen Arbeiten. Ist das Vorkommen von widrig riechendem Fuselöl bei der Verwendung unstatthaft, so muss entfuselter Spiritus, oder Spiritus, welcher ein angenehm riechendes Fuselöl (Weinöl, Aroma) enthält, genommen werden, so zum Verschneiden der Weine, zu feinen Liqueuren, zu Parfümerien, zu Tincturen u. s. w. Für manche Verwendungen muss er sehr stark, hochgrädig, alkoholreich sein, so für die Bereitung von Lacken, Politur, Parfümerien, Aether, auch zur Benutzung in den Spirituslampen. O.

*Spiritus vitrioli* ist verdünnte Schwefelsäure, *Acidum sulphuricum dilutum*.

*Spiritus vitrioli coagulabilis*, altes Syn. für schwefelsaures Kali.

**Spiritusfabrikation, Branntweinbrennen**<sup>1)</sup>. Branntwein und Spiritus sind Destillate aus gegohrenen Flüssigkeiten, Gemische aus Alkohol Wasser und geringen Mengen der riechenden Stoffe, welche neben Alkohol bei der weinigen Gährung sich bilden, nämlich Weinöl oder Fuselöl.

Die Darstellung des Branntweins und Spiritus besteht in der Destillation einer gegohrenen Flüssigkeit, in der Erzielung eines mehr oder weniger alkoholreichen Destillats aus derselben. Man nennt diese Destillation, von älterer Zeit her, das Brennen; daher die Namen Brennerei, Branntweinbrennerei, Spiritusbrennerei.

Nur im seltenen Falle gelangen indess gegohrene Flüssigkeiten für die Gewinnung von Branntwein und Spiritus fertig in die Brennereien

<sup>1)</sup> Balling, die Gährungschemie. — G. La Cambre, *Traité complet de la fabrication des bières et de la distillation*. — Otto, *Lehrb. d. rat. Praxis d. landw. Gewerbe*. — Trommer, *Lehrb. d. Spiritusfabrikation*.

(Wein); in der Regel werden dort selbst zuerst die gegohrenen Flüssigkeiten, die „weingahren Meischen“, dargestellt.

Der ganze Process der Gewinnung von Branntwein und Spiritus zerfällt dann in zwei Hauptabtheilungen:

I. Die Darstellung einer weingahren Meische.

II. Die Destillation dieser Meische.

Es giebt nur eine Quelle des Alkohols, den Zucker, und nur einen Weg zur Erzeugung von Alkohol aus Zucker, diejenige Gährung, welche durch Alkoholferment veranlasst wird (s. Alkohol, Hefe, Gährung).

Der körnige Zucker (Krümelzucker, Stärkezucker, Glucose),  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , und der Fruchtzucker (Fructose), welcher dieselbe Zusammensetzung hat, können bei der Gährung gerade auf in Alkohol ( $2.C_4H_6O_2$ ) und Kohlensäure ( $2.C_2O_4$ ) zerfallen.

Daraus berechnet sich für 100 Pfund in dieser Weise zerlegten Zuckers 51 Pfund Alkohol. Es resultirt indess bei der Gährung diese berechnete Menge Alkohol nicht, weil stets etwas des Zuckers dabei in anderer Weise zersetzt wird, indem sich neben anderen Producten (Fuselöl), nach Pasteur, aus einem Theil des Zuckers auch immer Bernsteinsäure und Glycerin neben Kohlensäure bilden. Man pflegt in der Praxis anzunehmen, dass für je 2 Pfund zersetzten Zuckers 1 Pfund Alkohol in die Flüssigkeit kommt.

Der Rohrzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , verwandelt sich, wenn man zu seiner Lösung Hefe giebt, unter Aufnahme der Elemente von 1 Aeq. Wasser ( $H_2O$ ) so leicht in Fruchtzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , dass seine Lösung auf Zusatz von Hefe ebenfalls sehr leicht in Gährung kommt. Da aus 100 Pfund Rohrzucker 105,26 Pfd. Fruchtzucker entstehen, so sollten sie bei der Gährung 53,8 Pfd. Alkohol liefern; der Ertrag bleibt aber auch hier hinter der Rechnung zurück, aus oben angegebenem Grunde.

Um den Zucker durch die weinige Gährung zu zerlegen, ist es nicht erforderlich, denselben in reiner wässeriger Lösung zu haben; zuckerhaltige Säfte, Auszüge, können durch Hefe eben so gut, meistens sogar noch leichter in Gährung gebracht werden, als reine Zuckerlösungen. Deshalb sind zuckerhaltige Pflanzensubstanzen häufiger als Zucker selbst Materialien zur Gewinnung von Branntwein und Spiritus. Was für eine Art von Zucker darin vorkommt, ob krystallisirbarer, körniger Zucker oder Fruchtzucker, ist dabei gleichgültig.

Berücksichtigt man, dass es organische Stoffe giebt, aus denen sich durch Einwirkung anderer Stoffe gährungsfähiger Zucker erzeugen lässt, so leuchtet ein, dass auch diese Stoffe, und alle Pflanzensubstanzen welche solche Stoffe enthalten, zur Darstellung von Branntwein und Spiritus geeignet sind. Vor Allen gehören hierher Stärkmehl und stärkmehlhaltige Substanzen. Das Stärkmehl kann sowohl durch Diastaselösung (Malzauszug) bei der Temperatur von  $60^{\circ}$  bis  $75^{\circ}$  C., als auch durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure bei Siedhitze in Stärkezucker, umgewandelt werden. Nichts steht nun entgegen diese Umwandlung auch in allen stärkmehlhaltigen Pflanzensubstanzen auszuführen, die erhaltene zuckerhaltige Flüssigkeit oder Masse in Gährung zu bringen und zu destilliren. In der That sind neben den zuckerhaltigen Substanzen die stärkmehlhaltigen Substanzen die vorzüglichsten Materialien zur fabrikmässigen Gewinnung von Branntwein und Spiritus.

Auch das Inulin kann leicht in Zucker verwandelt werden; inulinhaltige Substanzen lassen sich deshalb auf Branntwein und Spiritus verarbeiten. Der Milchzucker verwandelt sich unter gewissen Umständen ebenfalls in einen gährungsfähigen Zucker, wie der Umstand zeigt, dass die Tataren und Kalmücken aus der Milch der Stuten und Kameele eine gegohrene Flüssigkeit darstellen (s. Arsa). Die organischen Stoffe, aus denen durch Spaltung Zucker erhalten werden kann, sind für die Gewinnung von Spiritus ohne Bedeutung; ich will indess nicht unterlassen, anzuführen, dass die Lupinen, welche keine Spur von Stärkmehl oder Inulin und auch keine beachtenswerthe Menge von Zucker enthalten, eine reichliche Menge von Branntwein geben sollen, dass sich also in denselben ein Stoff finden muss, welcher bei der Einwirkung von Diastas Zucker liefert.

Fasst man ins Auge, wie verbreitet Zucker und Stärkmehl im Pflanzenreich vorkommen, so ergibt sich daraus schon, dass die Zahl der Substanzen, welche auf Spiritus verarbeitet werden können, sehr gross ist.

Der Zucker findet sich in den zuckerhaltigen Pflanzen immer im Pflanzensaft aufgelöst, und manche Pflanzensäfte sind bekanntlich so reich an krystallisirbarem Zucker, dass dieser in grossartigem Maassstabe daraus dargestellt wird, so der Saft des Zuckerrohrs, des Zuckerahorns, mancher Palmen, der Zuckerrüben. Auch in dem Saft der grünen Maisstengel und des Sorghum (Zuckerhirse) ist eine erhebliche Menge von Zucker enthalten. Fruchtzucker und körniger Zucker sind es, welche den Geschmack der süssen und säuerlich süssen Früchte bedingen, so der Aepfel, Birnen, Kirschen, Zwetschen, Pflaumen, Heidelbeeren, Himbeeren, Brombeeren, Vogelbeeren, der Trauben, Feigen, des Johannisbrot, der Cactusfrüchte u. s. w. Alle die aufgezählten zuckerigen Pflanzensäfte lassen sich auf Spiritus verarbeiten.

Das Stärkmehl kommt stets in Körnern in den Zellen der stärkmehlhaltigen Pflanzentheile vor. Die sogenannten mehligten Samen, wie die Getreidesamen, der Reis, der Mais, enthalten beträchtliche Mengen von Stärkmehl, auch die Kastanien und die mehligten Knollen verschiedener Pflanzen, so namentlich die Kartoffeln. Sie lassen sich sämmtlich zur Gewinnung von Spiritus benutzen. Hierzu kommt noch, dass manche Abfallsproducte von der Darstellung des Zuckers und Stärkmehls, von der Fabrikation des Weins u. s. w. ebenfalls Materialien für die Darstellung von Spiritus abgeben können.

Welche Substanzen soll man wählen? Bei der Beantwortung dieser Frage kommt zunächst in Betracht, dass der Handelswerth des zum Trinken gebrauchten Branntweins keineswegs vorzüglich von dem Alkoholgehalte, sondern von dem durch Weinöl oder Fuselöl bedingten Geruche und Geschmacke abhängig ist, während bei dem eigentlichen Spiritus das Weinöl oder Fuselöl einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf den Handelswerth ausüben, besonders bei dem hochgrädigen Spiritus, welcher wegen seines niederen Siedepunktes nur wenig Weinöl und Fuselöl enthalten kann. Es lassen sich deshalb auf Spiritus viele Substanzen verarbeiten, deren Verarbeitung auf Branntwein nicht statt haben kann, weil der Geruch und Geschmack des Products nicht zum Genusse einladet, und wiederum können viele Substanzen mit Vortheil zur Gewinnung von Branntwein dienen, deren Verwendung zur Spiritus-



fabrikation, wegen der hohen Gestehungskosten des Alkohols im Producte, unmöglich ist.

Zu den Verhältnissen und Umständen, welche bei der Wahl des Materials für die Darstellung von Spiritus, für die Erzeugung von Alkohol mitsprechen, gehören der Modus der Steuererhebung und der Werth der Abfallsproducte, namentlich des Rückstandes von der Destillation. Am freiesten kann sich der Spiritusfabrikant da bewegen, wo keine Steuer von der Erzeugung des Alkohols erhoben wird, oder wo nur der Alkohol des Products besteuert ist. Wo man, wie im Zollverein, den Gährungsraum besteuert, muss der Fabrikant danach trachten, aus diesem möglichst viel Alkohol zu erzielen, um die Steuer auf eine möglichst grosse Menge des Fabrikats zu vertheilen. Dies kann ihn zwingen von der Verarbeitung mancher Substanzen abzusehen, welche unter anderen Verhältnissen sehr geeignete Materialien zur Spiritusfabrikation abgeben würden. Im Zollverein können die Zuckerrüben als Material zur Erzeugung von Alkohol mit den Kartoffeln nicht rivalisiren, weil es nicht möglich ist, aus denselben eine eben so zuckerreiche Meische darzustellen, die weingahre Meische aus den Rüben enthält deshalb weniger Alkohol im Volumen als bei den Kartoffeln.

Der Rückstand von der Destillation (die Schlempe, der Spühlicht, Vinasse) ist bei der Verarbeitung mancher Substanzen auf Spiritus von grosser Bedeutung, weil er als Viehfutter benutzt werden kann und benutzt wird. Der Kornbranntwein ist nicht in dem Verhältnisse theurer als der Kartoffelbranntwein, als das Stärkmehl in dem Roggen theurer ist als in den Kartoffeln, weil die Kornschlempe einen höheren Futterwerth hat als die Kartoffelschlempe. Die geeignetste Verwerthung dieses Rückstandes in den Oekonomien macht die Erzeugung von Alkohol aus Bodenproducten in vielen Fällen zu einem ausgezeichneten landwirthschaftlichen Gewerbe; man führt in der Schlempe dem Vieh die fleischbildenden Proteinstoffe zu und giebt durch den Dünger des Viehes dem Boden die anorganischen Bestandtheile zurück, welche die Spiritusmaterialien dem Boden entnommen hatten.

Der hohe Werth, welchen die allgemein beliebten Branntweine haben, rechtfertigt das Streben der Chemiker und Fabrikanten, die Weinöle, denen diese Branntweine ihren Werth verdanken, künstlich darzustellen. Gelingt es der Chemie, die Weinöle des Cognacs, Arracs, Rums, mit allen ihren Eigenthümlichkeiten hinreichend billig künstlich zu erzeugen, so ist man begreiflich im Stande, aus diesen Weinölen und jedem gereinigten Spiritus, Cognac, Arrac und Rum zu bereiten. Die höchste Summe würde für diese Erfindung gezahlt werden.

Ueber das Verfahren bei der Verarbeitung der verschiedenen Materialien zu Spiritus und Branntwein lässt sich etwa das folgende Allgemeine sagen. Der ganze Process der Gewinnung von Branntwein und Spiritus zerfällt, wie früher erwähnt, in zwei Hauptabtheilungen, nämlich in die Darstellung einer weingahren Meische und in die Destillation dieser Flüssigkeit. Die weingahre Meische wird erhalten:

- 1) aus zuckerhaltigen Substanzen oder
- 2) aus stärkmehlhaltigen Substanzen.

Wie einleuchtet, muss die Verarbeitung von schon zuckerhaltigen Substanzen auf eine weingahre Meische insofern einfacher sein, als die Zuckerbildung wegfällt. Betrachten wir deshalb zuvörderst die Verar-



bereitung der zuckerhaltigen Substanzen. Es ist aus denselben zunächst eine für die Gährung geeignete Flüssigkeit oder Masse darzustellen. Die Verschiedenartigkeit der Substanzen nöthigt, dabei verschiedene Wege einzuschlagen. Während z. B. aus Zucker, Melasse, Honig, durch Auflösen oder Verdünnen mit Wasser, ohne Weiteres eine gährungsfähige Flüssigkeit resultirt, müssen Kirschen, Zwetschen, süsse Früchte und Beeren überhaupt, zerquetscht, auch wohl noch ausgepresst werden.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene zuckerige Flüssigkeit muss nun der Gährung unterworfen werden. Zerquetschte Beeren, Früchte und zuckerige Säfte kommen häufig von selbst in Gährung, weil sich auf der Oberfläche der Masse Hefenpilze finden, oder weil die in der Luft vorhandenen Hefenpilze sich in der Masse leicht entwickeln und vermehren können. Befördert oder regelt ein Zusatz von Hefe die Gährung, so wendet man Hefe an. Man hat dann die Wahl zwischen Bierhefe, Presshefe oder sogenannten Kunsthefen, Schrothefen (s. unten). Auch dadurch, dass man einen Theil der gährenden zuckerigen Flüssigkeit selbst zu der in Gährung zu bringenden Flüssigkeit giebt, lässt sich die Gährung fortpflanzen.

Selbstverständlich muss bei der Gährung dahin gewirkt werden, dass ein möglichst vollständiges Zerfallen des vorhandenen Zuckers in Alkohol und Kohlensäure stattfindet, weil davon begreiflich, unter sonst gleichen Umständen, die grösste Ausbeute an Alkohol abhängig ist. Die Gährung muss deshalb eine lebhafte sein, wie sie sich zeigt, wenn sie nicht bei zu niedriger Temperatur verläuft, wenn die eventuell angewandte Hefe kräftig war, und in nicht zu geringer Menge zugegeben wurde. Dünnflüssige klare Flüssigkeiten gähren im Allgemeinen nicht so leicht und schnell, weil die Hefenzellen darin zu Boden sinken. Der Zusatz von Mitteln, welche die Gährung fördern, wie Schwefelsäure oder Schlempe ist unter Umständen rathsam, ja bisweilen nothwendig. Für rasche Gährung muss besonders dann Sorge getragen werden, wenn die Steuerbehörde der Gährung eine bestimmte nur kurze Zeit gestattet. In Belgien z. B. verlangt die Steuerbehörde, dass die Gährung innerhalb 24 Stunden beendet sei, man trifft deshalb dort ausserordentlich stürmische Gährungen an, die wegen der sehr bedeutenden Temperaturerhöhung, die dabei stattfindet, einen Verlust an Alkohol durch Verdunsten so wie durch Verwandlung eines Theils Alkohol in Essigsäure herbeiführt.

Ueber den Verlauf der Gährung giebt am sichersten die Verminderung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit, die Attenuation, Auskunft. Vor dem Eintreten der Gährung ist deshalb, wenn es irgend ausführbar, die Angabe des Saccharometers in der Flüssigkeit genau zu ermitteln. Das Ende der Gährung erkennt man an dem Aufhören der Attenuation. Mit Hülfe der Alkoholfactoren Balling's lässt sich dann aus dem Betrage der Attenuation die Menge des bei der Gährung entstehenden Alkohols ermitteln (s. Bier, Untersuchung desselben, Bd. II, 1, S. 1081).

Was nun die Verarbeitung der stärke-mehlhaltigen Substanzen betrifft, so muss aus denselben eine für die Gährung geeignete Masse durch Verwandlung des Stärkemehls in Zucker dargestellt werden. Am häufigsten bewerkstelligt man diese Verwandlung mittelst Malz (Diastas) durch den sogenannten Meischprocess. Das Malz ist

Gerstenmalz, dessen Keime man meistens etwas länger hat werden lassen als für das Bierbrauen. Man wendet es gewöhnlich an wie es von der Keimtenne kommt (Grünmalz), und zerquetscht es zwischen Walzen; es hat dann die zuckerbildende Kraft im höchsten Grade. Auch das getrocknete Malz wird am zweckmässigsten durch Walzen geschrotet (s. Bier, Brauen desselben). Darren des Malzes ist überflüssig, ja schädlich, weil es die Wirksamkeit des Malzes schwächt und weil durch Darrmalz Röstaroma in das alkoholische Destillat kommt, das schwierig zu beseitigen ist.

Die Vorbereitung der stärke-mehlhaltigen Substanzen für den Zuckerbildungsprocess ist nach der Natur und Beschaffenheit der Substanzen verschieden, sie besteht im Allgemeinen in zweckmässiger Zerkleinerung. Man verwandelt das Getreide in feines Schrot, mischt dasselbe dem geschroteten Malz hinzu, das man einige Zeit vorher in einem Bottiche mit Wasser angerührt hat, erwärmt nun die Masse, durch Zugabe von siedendem Wasser oder durch Einleiten von Wasserdampf, auf die Temperatur von  $60^{\circ}$  bis  $75^{\circ}$  C., und mischt tüchtig durch. Man lässt dann die Meische etwa zwei Stunden lang stehen, damit die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker möglichst vollständig erfolge, kühlt sie hierauf ab, verdünnt sie, soviel wie nöthig, durch Wasser und bringt sie in Gährung. Der Verlauf der Zuckerbildung kann mit Hülfe von Jodlösung verfolgt werden. Kartoffeln werden in Dampf gekocht, zwischen Walzen zerdrückt und in dem Meischbottiche mit dem Malze bei der Zuckerbildungstemperatur zusammengebracht.

Die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker durch Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) ist nur selten statthaft, und nur wo es keinen Vortheil bringt, die Schlempe als Viehfutter zu benutzen.

Wasser, welchem man die Säure zugemischt hat, wird in einem hölzernen, mehr hohen als weitem Bottiche (dem Kochfasse) durch eingeleiteten Wasserdampf zum Sieden erhitzt, und die zerkleinerte stärke-mehlhaltige Substanz, wenn sie trocken ist mit etwas Wasser angerührt, nach und nach eingetragen. Das Sieden wird dann so lange fortgesetzt, als es zur möglichst vollständigen Umwandlung des Stärkemehls in Zucker erforderlich ist, bis 10 Stunden. Jodlösung dient auch hier zur Beurtheilung des Processes. Die resultirende saure zuckerhaltige Flüssigkeit wird noch heiss mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt oder fast neutralisirt, dann abgekühlt. Der bei dem Neutralisiren entstehende Gyps bleibt, wie man erkennt, in der Flüssigkeit; denselben durch Absetzen, Filtriren oder Schleudern von der Flüssigkeit zu trennen, macht die Arbeit lästig und umständlich.

Für die Gährung der süssen Meischen aus stärke-mehlhaltigen Substanzen gilt Alles, was oben für die Gährung der süssen Massen aus zuckerhaltigen Substanzen gesagt worden ist, die Gährung muss aber immer durch Hefe eingeleitet werden. Von der gährenden Meische mancher an Proteinstoffen reichen stärke-mehlhaltigen Substanzen, wie des Roggens, lässt sich die entstehende Hefe leicht sammeln und als Nebenproduct gewinnen (Bereitung der Presshefe).

Der Alkoholgehalt der gegohrenen Meischen der Brennerereien ist abhängig von dem Zuckergehalt der süssen Meischen. Er beträgt meistens nur 5 bis 8 Proc., bleibt in vielen Fällen noch weit hinter diesen Zahlen zurück, übersteigt dieselben nur in wenigen Fällen. Gestattet auch die Natur der verarbeiteten Substanzen eine sehr zuckerreiche

Flüssigkeit daraus darzustellen (Rohzucker, Melasse, Honig), der Gährungsprocess verlangt bekanntlich eine erhebliche Verdünnung der zuckerhaltigen Flüssigkeiten, und eine um so bedeutendere, je rascher er verlaufen soll. Die zuckerhaltigen und stärke-mehlhaltigen Pflanzenstoffe (Früchte, Rüben, Getreide, Kartoffeln) lassen aber die Darstellung einer sehr zuckerreichen Meische gar nicht zu, theils weil der Zucker-gehalt der Säfte nie ein sehr bedeutender ist, theils weil bei der Verarbeitung der Stoffe viel Wasser angewandt werden muss, um den für die Gährung erforderlichen Grad von Dünnflüssigkeit der Meische zu erreichen. Der Saft der Zuckerrüben z. B. enthält etwa 12 Proc. Zucker; er kann also im günstigsten Fall nur eine weingahre Flüssigkeit liefern, welche etwas über 7 Vol.-Proc. Alkohol enthält. Eine Concentrirung des Saftes durch Eindampfen ist der Kosten wegen und auch aus anderen Gründen nicht statthaft, es muss vielmehr, um möglichst viel Saft aus den Rüben zu gewinnen, noch Wasser als Zusatz in Anwendung kommen. Das Gemisch aus Roggen- und Gerstenmalz, welches in den Brenne-reien auf Branntwein verarbeitet wird, enthält ungefähr 50 Proc. Stärk-mehl, also 50 Proc. alkoholgebender Substanz. Der Meischprocess, welchem das Gemenge unterworfen werden muss, verlangt die Vermi-schung mit so viel Wasser, dass eine breiige Masse entsteht, diese ist aber für die Gährung noch viel zu dick, sie muss mit Wasser ver-dünnt werden; die süsse Meische zeigt deshalb nur etwa höchstens 13 Proc. am Saccharometer.

Fassen wir nun die zweite Hauptabtheilung unseres Processes ins Auge, die Destillation der weingahren Meischen. Die Bestandtheile der gegohrenen Meischen zerfallen für unseren Zweck in zwei Gruppen, in flüchtige und nicht flüchtige. Die flüchtigen sind: Alkohol, Wasser, Essigsäure und Fuselöl oder Weinöl; die nicht flüchtigen sind nach der Natur der verarbeiteten Substanzen sehr verschieden, bestehen aus Trebern, Hefe, Meischextract, Salzen u. s. w. Von den flüchtigen ist selbstverständlich das Wasser in grösster Menge vorhanden; die Menge des Alkohols beträgt, wie vorhin angedeutet, in der Regel unter 8 Proc.; Essigsäure und Fuselöl kommen in verhältnissmässig nur sehr geringer Menge vor. Wird nun eine weingahre Flüssigkeit in einem einfachen aus Blase und Kühlapparat bestehenden Destillirapparate erhitzt, so ver-dampfen Alkohol, Wasser, Essigsäure und Fuselöl. Das Destillat ent-hält aber begreiflich die genannten flüchtigen Bestandtheile nicht in dem Verhältnisse, in welchem sie in der gegohrenen Flüssigkeit vorkom-men, weil sie nicht gleich flüchtig sind. Man berücksichtige, dass der Siedepunkt des Alkohols bei  $79^{\circ}\text{C.}$ , der Siedepunkt des Wassers bei  $100^{\circ}\text{C.}$ , der Siedepunkt der Essigsäure und des Fuselöls noch höher liegen. Eine gegohrene Meische, welche z. B. 7 Vol.-Proc. Alkohol enthält, giebt beim Beginn der Destillation keineswegs ein Destillat von 7 Proc., sondern von wohl 50 Proc. Alkoholgehalt. Dadurch ändert sich natürlich das Verhältniss des Alkohols zum Wasser in der Meische bei der Destillation, die Meische wird alkoholärmer und dies hat be-greiflich eine Verminderung des Alkoholgehalts des späteren Destillats zur Folge.

Ist z. B. der Alkoholgehalt der Meische auf 5 Procent herab-gekommen, so ist der Alkoholgehalt der daraus entweichenden Dämpfe nur etwa 40 Proc., ist der Alkoholgehalt der Meische auf 2 Proc. gesun-ken, so beträgt der Alkoholgehalt der Dämpfe nur etwa 26 Proc.; ist



der Alkoholgehalt der Meische auf 1 Proc. erniedrigt, so enthalten die Dämpfe nur etwa 13 Proc. Alkohol. Es destillirt also verhältnissmässig immer mehr Wasser mit dem Alkohol, je kleiner der Alkoholgehalt der Meische wird. Der Siedepunkt der Meische, anfangs wegen des Alkoholgehalts um mehrere Grade niedriger als der des Wassers, erhöht sich mehr und mehr und selbst etwas über den des Wassers, wenn die Menge der extractiven Stoffe des Rückstandes in der Blase beträchtlich ist. Begreiflich gilt Alles, was eben für die Verflüchtigung des Alkohols und Wassers bei der Destillation gesagt ist, auch für die Essigsäure und das Fuselöl; das Destillat enthält von diesen beim Beginn der Destillation am wenigsten, und wird im Verlaufe der Destillation, in dem Maasse als der Siedepunkt steigt, verhältnissmässig immer reicher daran.

Nach dem Gesagten wird bei der Destillation der Meische endlich ein Zeitpunkt eintreten, wo aller Alkohol abdestillirt ist, ohne dass zugleich alles Wasser abdestillirt ist. In der That, wenn man aus einer Meische von oben angenommenem Alkoholgehalte (7 Proc.) etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts abdestillirt hat, ist aller Alkohol abdestillirt. Handelt es sich nun, wie in unserem Falle, nur um die Gewinnung des Alkohols, so wird natürlich dann die Destillation unterbrochen, und da der ganze Alkoholgehalt der Meische sich in dem Destillate befindet, so ist dessen Alkoholgehalt etwa 21 Procent.

Unterwirft man nun ein solches Destillat abermals der Destillation, so destillirt es wieder nicht unverändert über, sondern die Dämpfe, welche daraus entweichen, sind stets alkoholreicher als die Flüssigkeit in der Blase, und es kommt endlich wieder ein Zeitpunkt, wo aller Alkohol verflüchtigt ist, sich in der Blase kein Alkohol mehr befindet. Destillirt man z. B. von dem 21procentigen Destillate die Hälfte ab, so ist aller Alkohol überdestillirt, der Rückstand enthält nur Wasser und den grösseren Rest der Essigsäure und des Fuselöls.

Durch wiederholte Destillationen, welche man Rectificationen nennt, lassen sich, so wie man sieht, aus Destillaten von geringerem Alkoholgehalte Destillate von grösserem Alkoholgehalte darstellen, und begreiflich kann bei dieser Destillation das Destillat in verschiedenen Perioden gesondert gesammelt werden, so dass man bei einer Destillation stärkere und schwächere Destillate gewinnt, die ersteren vom Anfange der Destillation, die letzteren vom weiteren Verlaufe derselben.

Die alkoholärmeren, aus der Meische gezogenen Destillate pflegt man Lutter zu nennen, die stärkeren, durch Rectification aus diesem bereiteten Destillate von etwa 50 Proc. Alkoholgehalt sind der Branntwein, noch stärkere heissen Spiritus (s. Branntwein und Spiritus Vini).

Die Destillirapparate (Brennapparate), welche in den Brennereien zur Destillation der weingahren Flüssigkeit oder Meischen benutzt werden, sind ausserordentlich verschiedener Art.

Das zu verarbeitende Material, von dessen Natur die Beschaffenheit der Meische abhängt, influirt bei der Wahl des Apparats nur insofern, als manche Apparate einen gewissen Grad von Dünnflüssigkeit der Meische verlangen, deshalb nicht anwendbar sind für die Destillation dickflüssiger Meischen.

Der Alkoholgehalt, welchen das Destillat haben soll, spricht bei der Wahl des Apparats entschieden mit. Der einfachste nur aus Blase und Kühlvorrichtung bestehende Apparat, giebt hauptsächlich Lutter;



complicirtere Apparate, in denen neben der Destillation zugleich Rectification stattfindet, liefern Branntwein; noch complicirtere Apparate, worin ausser durch Rectification, noch auf andere, später zu erläuternde Weise auf Verstärkung des Destillats hingewirkt wird, geben unmittelbar Spiritus.

Eine wesentliche Verschiedenheit wird bei allen Apparaten durch die Art und Weise der Erhitzung der Meische in der Blase bedingt, ob durch freies Feuer oder durch Dampf.

Verschiedenheit der Gestalt und Einrichtung der einzelnen Theile der Apparate führen endlich zu einer grossen Mannigfaltigkeit, mehr oder weniger wesentlich von einander abweichenden Apparate, wie später gezeigt wird.

Auf den Ertrag an Alkohol übt die Verschiedenheit der Destillirapparate einen wesentlichen Einfluss nicht aus. Auf den vom Weinöle oder Fuselöle bedingten specifischen Geruch und Geschmack des Destillats hat der Apparat nur insofern Einfluss, als er ein alkoholärmeres oder alkoholreicheres Destillat giebt und danach die Menge des in das Destillat eingehenden Weinöls und Fuselöls grösser oder geringer ist.

Bei der folgenden Beschreibung des speciellen Verfahrens zur Verarbeitung der verschiedenen Substanzen auf Spiritus, sollen als Gewichtseinheiten das Kilogramm (Kil.) und das Pfund  $= \frac{1}{2}$  Kil. dienen; als Maasseinheiten das Liter und das Preuss. Quart  $= 1,145$  Liter (100 Liter  $= 87,3$  Quart). Der Alkoholgehalt soll in Volumprocenten nach Tralles oder Gay-Lussac oder auf die Weise angegeben werden, wie man ihn jetzt sehr gewöhnlich angiebt, in Literprocenten oder Quartprocenten. Man setzt nämlich die Maasseinheit reinen Alkohol gleich 100 Volumprocent Alkohol. 1 Liter absoluter Alkohol ist 100 Literprocente; 1 Quart Alkohol 100 Quartprocente. Durch Multiplication der Anzahl der Liter oder Quart eines Spiritus oder Branntweins mit den Volumprocenten, welche derselbe zeigt, erhält man also die Menge solcher Literprocente oder Quartprocente. 100 Liter Spiritus von 80 Proc. sind hiernach  $100 \cdot 80 = 8000$  Literprocente Alkohol, das heisst in 100 Liter 80procentigen Spiritus sind 80 Liter Alkohol enthalten. 3000 Quart Meische von 7 Proc. enthalten 21000 Quartprocente Alkohol (210 Quart Alkohol); es können daraus durch Destillation also  $\frac{21000}{80} = 262,5$  Quart Spiritus von 80 Proc. erhalten werden. Der Ausdruck, man erhalte vom Quart Gährraum 7,5 Proc. Alkohol, bedeutet, dass 10 Quart Gährraum (Meische) 1 Quart Spiritus von 75 Proc. liefern u. s. w. Ein Pfund Alkohol entspricht 63 Literprocenten, 55 Quartprocenten Alkohol.

## I. Darstellung der gegohrenen Flüssigkeit, der weingahren Meische.

### 1. Aus Zucker und zuckerhaltigen Substanzen.

Aus Rohzucker, Melasse u. s. w. — Nichts ist einfacher als die Darstellung einer weingahren Flüssigkeit aus Rohzucker. Der Rohzucker wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung auf 12 bis 18 Proc. des Saccharometers (6,5 bis 10° Baumé) verdünnt und durch Ferment

in Gährung gebracht. Die Gährung dieser neutralen Flüssigkeit verläuft indess immer sehr langsam; ein Zusatz von Schwefelsäure oder des sauren Rückstandes der Destillation (Schlempe) wirkt ausserordentlich fördernd. Man wendet  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proc. vom Gewicht des Zuckers an Schwefelsäure an, mischt dieselbe verdünnt dem gelösten Zucker hinzu, verdünnt so weit es erforderlich mit kaltem Wasser und setzt schliesslich das Ferment zu (stellt an). Von der Schlempe nimmt man  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{3}$  der Capacität des Gährbottichs, oft zugleich mit einer kleinen Menge von Schwefelsäure. Als Ferment dienen Bierhefe (Oberhefe), Presshefe oder Schrothe (Kunsthefe). Die letztere, eben so wie ein Zusatz von Schrotmeische (aus feinem Roggenschrot und Gerstenmalzschrot), beschleunigt die Gährung, weil dadurch hefegebende Substanzen (Proteinstoffe) in die Flüssigkeit kommen, und weil dadurch die Flüssigkeit dickflüssiger wird, das Niederfallen der Hefe deshalb nicht so leicht stattfindet. Die Concentration der Zuckerlösung, die Menge der Hefe, die Temperatur beim Anstellen sind davon abhängig, wie lange die Gährung dauern soll oder darf, und wie kräftig die Hefe ist. Je verdünnter die Lösung ist, je kräftiger die Hefe, und je mehr davon angewandt wird, desto rascher verläuft die Gährung.

Das unkrystallisirbare Abfallsproduct von der Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerrohre die indische Melasse, enthält, neben Rohrzucker, veränderten namentlich auch caramelisirten Zucker, eine geringe Menge von Salzen und anderen löslichen Stoffen des Zuckerrohrsaftes. Es wird im Allgemeinen ganz wie der Rohrzucker verarbeitet. Man löst die Melasse in klarer warmer Schlempe oder in warmem Wasser, unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction, verdünnt und setzt das Ferment zu.

Die Rübenzuckermelasse enthält etwa 40 Proc. an gährungsfähigem Zucker (krystallisirbaren und veränderten). Das Verfahren zur Verarbeitung ist im Wesentlichen gleich dem Verfahren zur Verarbeitung der indischen Melasse. Wegen der oft erheblichen alkalischen Reaction ist ein reichlicher Zusatz von Schwefelsäure oder Schlempe, oder beider, erforderlich. Lackmuspapier belehrt über das Minimum des Zusatzes. Durchschnittlich werden 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Proc. Schwefelsäure angewandt. Der Grad der Verdünnung, die Menge und Art des Ferments, die Temperatur beim Anstellen sind durch die Stenerverhältnisse bedingt. Bei uns bringt man in 1000 Liter Gährraum ungefähr 525 Pfund Melasse (auf 100 Pfund Melasse ungefähr 300 Pfund Wasser). Das Anstellen geschieht meist mit Schrothe, und nimmt man 4 bis 5 Proc. der Melasse an Schrot zur Hefe. Bei dem Ansäuern der Melasse mit Schwefelsäure entwickeln sich höchst übelriechende flüchtige Säuren, die vorzugsweise den widrigen Geruch des Destillats veranlassen. Entfernt man diese Säuren durch Kochen der mit Wasser und mit Säure gemischten Melasse, so wird daher ein weit reineres Product erhalten.

Wegen des bedeutenden Gehalts der Rübenmelasse an Salzen ist die bei der Destillation bleibende Schlempe reich an Salzen, so dass man sie unter Umständen zur Gewinnung von Pottasche, Chlorkalium n. s. w. benutzt. Als Viehfutter darf die Schlempe wegen des Salzgehalts nur mit grosser Vorsicht verwandt werden, aber sie giebt ein sehr gutes Düngungsmittel ab.

Es wird nur selten möglich sein, käuflichen Stärkezucker und

Stärkesyrup mit Vortheil auf Alkohol zu verarbeiten. Das Verfahren ist wie bei Rohzucker und Melasse. Die Lösung vergäht indess unvollständig, selbst wenn man Schlempe, Säure und Schrotmeische anwendet und der Ertrag bleibt hinter der Rechnung bedeutend zurück, weil die käufliche Waare nicht aus gährungsfähigem Zucker allein besteht. Als Zusatz bei der Verarbeitung von Beeren und Früchten wird Stärkezucker nicht selten angewandt (siehe unten).

Unverdorbenen Honig wird wegen des Preises nur in besonderen Fällen in die Brennereien kommen. Sauerlich gewordener havarirter Honig lässt sich noch recht wohl zur Gewinnung von Alkohol benutzen. Das Verfahren ist im Wesentlichen wie bei Zucker, aber die Lösung vergäht unter gewöhnlichen Umständen ausserordentlich langsam; man muss Säure und Schrotmeische anwenden, viel Hefe nehmen und bei hoher Temperatur anstellen.

**Aus Zuckerrüben.** — Die Zuckerrüben liefern, wie die Kartoffeln, einen ausserordentlich hohen Ertrag an Alkohol von der Bodenfläche, und geben bei der Verarbeitung auf Spiritus ein werthvolles Futtermaterial.

Die Rüben enthalten etwa 96 Proc. Saft, also nur 4 Proc. unlösliche Substanz, Mark. Der Saft ist eine Lösung von Zucker, Proteinstoffen, extractiven Stoffen und Salzen. Die Menge des Zuckers wechselt sehr bedeutend, nach Lage, Beschaffenheit, Düngung des Bodens, auf welchem die Rüben erbaut wurden, nach der Witterung des Jahres und Art der Rüben. Im Allgemeinen sind die Rüben um so zuckerreicher je grösser das specifische Gewicht ihres Saftes ist. Rüben, deren Saft am Saccharometer 15 Proc. zeigt, lassen sich als gute Zuckerrüben betrachten.

Wird der Zuckergehalt der Rüben durchschnittlich zu 11 bis 12 Proc. angenommen (des Saftes zu 11,4 Proc.), so berechnet sich die theoretische Ausbeute an Alkohol von 100 Pfund zu ungefähr 300 bis 330 Quartprocenten.

Kein alkoholgebendes Material hat man auf so mannigfach verschiedene Weise zu verarbeiten versucht und verarbeitet, wie die Zuckerrüben; es sollen sieben der wichtigsten Methoden angeführt werden.

1. Die Rüben werden gekocht, zerrieben, mit Wasser verdünnt und angestellt. — Als sich zur Zeit der Theuerung der Kartoffeln die Kartoffelspiritusbrennereien den Zuckerrüben zuwandten, kochte man die Rüben in dem Kartoffeldampffasse, zerquetschte sie zwischen den Kartoffelquetschwalzen, verdünnte die Masse, kühlte sie und stellte sie an. Das Verfahren hat sich in Ländern, wo die Steuerverhältnisse nicht störend eingreifen, in kleineren Brennereien erhalten, seiner Einfachheit wegen und weil die dabei fallende Schlempe ein treffliches Futter abgibt. Wo die Steuer vom Gährtraume erhoben wird, ist das Verfahren nicht anwendbar. Die durch Zerquetschen der gekochten Rüben erhaltene Masse bedarf nämlich eine bedeutende Menge Wassers, um die für die Gährung nothwendige Dünnsflüssigkeit zu erhalten; man bedarf für 100 Pfund Rüben nach Siemens 90 Liter Gährtraum, nach Trommer nahe 80 Liter, so dass pro Liter Gährtraum nur 2,7 bis 3,2 Literprocente Alkohol resultiren, nicht einmal halb soviel wie bei der Verarbeitung von Kartoffeln.

2. Die Rüben werden roh zerrieben, der Brei verdünnt und angestellt. — Die Rüben werden durch die Reibemaschine in zar-



ten Brei verwandelt, der Brei wird so weit mit Wasser verdünnt, dass er hinreichend flüssig für die Gährung wird, dann stellt man an. Ein Zusatz von Schwefelsäure fördert die Gährung sehr. Der Rübenbrei quillt beim Zugeben von Wasser so auf, dass man eine bedeutende Menge Wasser nöthig hat, um ihn hinreichend zu verflüssigen. Dadurch wird natürlich der procentische Zuckergehalt des Rübenbreies etwa auf die Hälfte reducirt, und ist also der Ertrag an Alkohol vom Gährraum sehr gering.

3. Die Rüben werden zerrieben, der Saft durch Pressen oder Schleudern gewonnen und angestellt. — Dieses Verfahren wird in einigen französischen Fabriken in grossartigem Maassstabe befolgt. Das Zerreiben geschieht durch die Reibe von Thierry, der Saft wird durch hydraulische Pressen gewonnen, oder mittelst Centrifugen ausgeschleudert. Man arbeitet genau so, wie zur Gewinnung des Saftes für die Zuckerfabrikation (s. d.). Da man bei dem Zerreiben Wasser zufließen lassen muss (etwa 20 Proc. der Rüben), um den Brei so zu verflüssigen, dass er beim Pressen den Saft leicht abgibt, so ist der Presssaft verdünnter als der Saft der Rüben. Auch ist es nicht möglich, den Saft vollständig auszupressen; man erhält nur etwa 80 Proc. Saft, so dass von dem Zucker der Rüben ungefähr  $\frac{1}{7}$  in dem Pressrückstande bleibt, der als Futtermaterial verwerthet wird. Auch für das Ausschleudern des Saftes ist Zufluss von Wasser auf die Reibe erforderlich, und wenn man den Brei in den Centrifugen mit Wasser deckt, wird der Saft noch mehr verdünnt. Da der gewonnene Saft kalt ist, so muss man ihn auf die zum gehörig raschen Verlaufe der Gährung nothwendige höhere Temperatur von  $24^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  C. bringen. Ein Zusatz von Schwefelsäure ist durchaus erforderlich, auf 1000 Pfund Saft etwa  $1\frac{1}{2}$  Pfund Säure. Zum Anstellen dienen Bierhefe, Presshefe, Schrothefe, oder man pflanzt die Gährung auf die Weise fort, dass man den frischen Saft zu dem schleimigen Bodensatze fliessen lässt, welcher nach der Gährung in den Bottichen zurückbleibt; oder dass man den ungegohrenen Saft zu gährendem Saft giebt. Wie Winter zuerst beobachtete, kommt der mit Schwefelsäure angesäuerte Rübensaft sogar ohne Zusatz von Ferment in Gährung. Wenn man den Saft mit  $1\frac{1}{2}$  pro Mille Schwefelsäure vermischt, und bei Zutritt der Luft auf etwa  $25^{\circ}$  C. erwärmt, so tritt die Gährung spätestens in 12 Stunden ein und verläuft in 3 Tagen. Die Vergährung ist eine sehr vollständige; bei einem Versuche kam der Saft von 15 Proc. auf 0,5 Proc. Soll die Gährung schneller beendet sein, so muss Ferment angewandt werden; es bildet sich dann aber oft eine sehr bedeutende Menge von Schaum, der kaum durch Oel und Fett zu beseitigen ist.

Wurde der Zuckergehalt des Saftes der Rüben durch das auf die Reibe fliessende Wasser auf 10 Proc. herabgebracht, so kann der Ertrag an Alkohol bei vollständiger Vergährung 6,7 Literprocente Alkohol vom Liter Gährraum betragen, das ist fast eben so viel wie bei der Kartoffelmeise. Concentrirung des Saftes durch Verdampfen, um den Ertrag vom Gährraum zu erhöhen, ist zu kostspielig, aber durch Auflösen von Melasse in dem Saft lässt sich oft vortheilhaft eine Erhöhung des Ertrags bewerkstelligen. Wo es gestattet ist, kann Rübensaft recht zweckmässig zum Verdünnen der Meise aus stärkehaltigen Substanzen, wie Kartoffeln und Getreide, verwandt werden.



4. Die Rüben werden zerrieben, der Saft durch Auslaugen, Maceriren oder Verdrängen gewonnen. — Da sich durch Auspressen nicht aller Saft aus dem Rübenbrei erhalten lässt, so kam man schon früh darauf die vollständige Gewinnung des Saftes durch systematisches Auslaugen des Breies zu ermöglichen. In Frankreich diente dazu früher Pelletan's Lävigator, jetzt wendet man mehr und mehr Schützenbach's Macerations-Apparat an (s. Zuckerfabrikation).

Trommer empfiehlt, den Rübenbrei in einem Bottiche mit Seihboden nach dem Verdrängungsverfahren auszulaugen. Der erhaltene Saft wird mit Schwefelsäure angesäuert und bleibt 12 bis 18 Stunden stehen, dann giebt man ihn von dem abgelagerten Bodensatze ab. Er ist viel zu verdünnt, um ohne Weiteres in Gährung gebracht werden zu können. Trommer lässt ihn, nachdem die Säure durch Kreide neutralisirt worden, anstatt Wasser im Dampfkessel benutzen, um die Kosten der Verdampfung zu sparen. Hat er die Concentration von 18 Proc. erreicht, wird abgelassen, geklärt, etwas angesäuert und in Gährung gebracht.

5. Die Rüben werden zerschnitten, die Schnitte mit Wasser oder Schlempe macerirt. — Um den Saft der Rüben durch Auslaugen auszuziehen, ist es nicht nothwendig, die Rüben in Brei zu verwandeln; es reicht aus, dieselben in hinreichend kleine Stücken zu zerschneiden, am besten in Streifen von 2 bis 3 Linien Dicke und 3 bis 4 Linien Breite.

Die Möglichkeit, aus den Rübenschnitten den Saft durch Maceration zu gewinnen, gründet sich darauf, dass, wenn man sie in Wasser bringt, sich der Saft durch die Zellenwände hindurch — in Folge von Endosmose und Exosmose — mit dem Wasser mischt, so dass eine Zuckerlösung von mittlerem Zuckergehalte entsteht, und zwar sowohl in den Zellen, als ausserhalb derselben. Wie im Wasser verhalten sich natürlich die Schnitte auch in einer Zuckerflüssigkeit, deren Zuckergehalt geringer ist, als der Saft der Rüben; es erfolgt eine Ausgleichung des Zuckergehalts. Der Vorgang lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen, wobei, der Einfachheit wegen, 100 Pfund Rüben gleich 100 Pfund Saft gesetzt werden mögen.

Giesst man auf 100 Pfund Rübenschnitte, deren Saft 12 Proc. Zucker enthält, 100 Pfund Wasser und lässt man das Wasser längere Zeit über den Schnitten stehen, so verwandelt es sich in Zuckersaft von 6 Proc. Zuckergehalt und der Saft in den Schnitten wird auch 6procentig. Zieht man 100 Pfund der 6procentigen Zuckerflüssigkeit ab und giesst man sie auf 100 Pfund frische Rübenschnitte, so entsteht nach einiger Zeit eine 9procentige Zuckerflüssigkeit, denn

$\frac{6 + 12}{2} = 9$ . 100 Pfund der 9procentigen Zuckerflüssigkeit wieder auf 100 Pfund frische Schnitte gebracht, geben eine Zuckerflüssigkeit von 10,5 Proc., nämlich  $\frac{9 + 12}{2} = 10,5$ , und bei dem Aufgeben die-

ser auf eine vierte Quantität Schnitte resultirt eine Zuckerflüssigkeit von 11,25 Proc. Dieser letztere Zuckergehalt kommt, wie man sieht, dem Zuckergehalte des Saftes der Rüben schon sehr nahe, und man könnte ihn durch nochmaliges Aufgiessen der Flüssigkeit auf neue Schnitte auf 11,6 Proc. erhöhen. Von den 12 Proc. Zucker der Rüben

sind daher durch viermalige Maceration 11,25 Proc. in den Macerationssaft geführt, also weit mehr, als durch Pressen erhalten wird.

Gehen wir nun zu den ersten, mit reinem Wasser macerirten Rübenschnitten zurück, deren Saft 6procentig geworden ist. Giebt man auf dieselben wiederum 100 Pfund Wasser, so wird natürlich der Zuckergehalt des Saftes auf 3 Proc. reducirt. Zieht man die 3procentige Zuckerlösung ab und giebt man zum dritten Male 100 Pfund Wasser auf die Schnitte, so kommt der Zuckergehalt auf 1,5 Proc.; durch eine vierte Maceration auf 0,75 Proc. u. s. w.

Es versteht sich, dass die Maceration systematisch ausgeführt wird; der concentrirteste Zuckersaft kommt auf frische Rübenschnitte, der minder concentrirte auf schon theilweise entzuckerte Schnitte, das Wasser auf die schon fast vollständig erschöpften Schnitte. Der hinreichend concentrirte Saft wird zur Gährung gebracht; die erschöpften Schnitte sind ein gutes Futtermaterial, das sich auch in Gruben aufbewahren lässt.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Maceration der Rübenschnitte nur vollständig bei einer Temperatur von 80° bis 85° C. erfolgt, dass wenigstens die Schnitte bei dieser Temperatur abgewelkt sein müssen, wenn sie an kältere Flüssigkeiten den Saft vollständig abgeben sollen. In der Kälte erfolgt die Maceration ganz unvollkommen, bei höherer Temperatur erweichen die Schnitte zu sehr, was das Auslaugen erschwert. Es muss bemerkt werden, dass bei der heissen Maceration das Gewicht der Schnitte nicht unverändert bleibt (wie es oben bei der Erläuterung des Verfahrens angenommen wurde); die Schnitte schrumpfen zusammen und halten nicht so viel Saft zurück, als frische. Ein Zusatz von Schwefelsäure, etwa 1 pro Mille, fördert die Maceration.

Das Macerationsverfahren kann nun in der Praxis auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Man lässt entweder die Macerationsflüssigkeit periodisch über die Rübenschnitte sich ergiessen, welche in Bottichen enthalten sind, die mit einander durch Röhren in Verbindung stehen und in denen unter einem Siebboden Dampfspiralen liegen, um den Inhalt beliebig erwärmen zu können, oder man taucht die, in Netzen oder Siebkästen befindlichen Schnitte in die Macerationsflüssigkeit, lässt sie einige Zeit darin und hebt sie dann wieder heraus, oder aber man lässt die Macerationsflüssigkeit durch eine Reihe von Gefässen langsam hindurchfliessen, welche mit Rübenschnitten gefüllt sind, wo dann die Maceration continuirlich fortschreitet.

Champonnois wendet anstatt des Wassers Schlempe zur Maceration an, theils um die Kosten der Erwärmung des Wassers zu sparen, theils um die ausgelaugten Schnitte stickstoffreicher zu machen, theils um die bisweilen lästige Beseitigung der Schlempe zu umgehen. Es wird dabei in erst angegebener Weise gearbeitet.

Siemens, welcher den Macerationssaft durch wiederholtes Einsetzen von Rübenschnitten in die mit Schwefelsäure angesäuerte Macerationsflüssigkeit (Wasser oder verdünnten Saft) erzielt, schreibt vor, den Saft vor der Gährung zum Sieden zu erhitzen, weil es ihm nur gelang, in gekochtem und durch Schwefelsäure hinreichend angesäuertem Saft den regelmässigen Verlauf der Gährung zu sichern.

6. Die Rüben werden zerschnitten, die Schnitte mit schwefelsäurehaltigem Wasser gekocht; die Flüssigkeit wird neutralisirt, abgepresst oder ausgeschleudert und angestellt. — Weil hat dies Verfahren empfohlen. Die Rübenschnitte werden in einen Bottich ein-

getragen, in welchem schwefelsäurehaltiges Wasser durch direct eingeleiteten Dampf zum Sieden erhitzt ist. Auf 100 Pfund Rüben kommen 8 bis 12 Liter Wasser und  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Pfund concentrirte Säure. Sobald die für eine Operation bestimmte Menge von Schnitten eingetragen ist, verschliesst man den Kochbottich ziemlich dicht und fährt fort zu kochen, unter bisweiligem Umrühren. Nach 2 bis 3 Stunden ist der Inhalt des Bottichs in eine klare Meische verwandelt; man neutralisirt dieselbe, mit etwa 1 Pfund geschlämmter Kreide auf jedes Pfund Schwefelsäure, wobei sie noch den erforderlichen Grad von saurer Reaction behält, trennt das Flüssige von dem Schlamme aus Gyps und Mark durch Centrifugen, Pressen oder durch Filtration, rührt den Rückstand wieder mit Wasser um und schleudert, presst und filtrirt ihn nochmals.

Die erhaltene Flüssigkeit wird auf  $30^{\circ}$  bis  $25^{\circ}$  C. gekühlt und durch Schrothefe oder, unter gleichzeitiger Anwendung von etwas Schrotmeische, durch Bierhefe oder Presshefe angestellt. Die Gärung soll sehr regelmässig in 24 bis 36 Stunden verlaufen.

Weil's Verfahren beabsichtigt durch das Kochen der Rüben mit schwefelsäurehaltigem Wasser das Mark theilweis zu lösen, und ihm dadurch die Eigenschaft zu nehmen, den Saft aufzusaugen (S. 115). Das Verfahren ist schon wegen des gänzlichen Ausfalls an Futter unzweckmässig, überdies umständlich.

7. Die Rüben werden zerschnitten, die Schnitte in gährendem Rübensaft gähren gelassen. — Da Rübenschnitten durch Maceration der Zucker vollständig entzogen werden kann, lag es sehr nahe, Rübenschnitte im Rübensafte oder verdünnter Melasse gähren zu lassen, um auf diese Weise einen Theil Arbeit zu ersparen und eine alkoholreichere Meische zu erzielen. Leplay hat dies mit Erfolg ausgeführt. Die Rübenschnitte, ungefähr 1 Zoll breit,  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  Zoll dick, werden sogleich in einen Gärbottich eingetragen, worin sich gährender Rübensaft befindet, und gleichzeitig wird nach und nach Schwefelsäure zugesetzt. Die Gärung tritt bald wieder ein und ist nach 10 bis 24 Stunden beendet. Man fischt dann die Schnitte mittelst einer durchlöcherten Schaufel, schliesslich mit einem Netze heraus, lässt sie in Körben abtropfen und unterwirft sie in einem besonders construirten Destillirapparate der Destillation. So geht es fort, die ganze Campagne hindurch, die Flüssigkeit bleibt stets in den Bottichen nur die Schnitte werden destillirt.

Da man beim Beginn des Betriebes keine gährende Flüssigkeit hat, so giebt man die erforderliche Menge Wasser in einen Gärbottich, trägt in dies die Rübenschnitte ein unter Zusatz von Schwefelsäure, erwärmt, lässt mehrere Stunden maceriren und stellt dann mit einer reichlichen Menge Hefe an. Es resultiren so begreiflich nach beendeter Gärung eine schwache alkoholische Flüssigkeit und schwach alkoholhaltige Schnitte, welche letztere destillirt werden. In die Flüssigkeit kommen nun neue Schnitte; man wendet wieder Hefe zum Anstellen an, wie das erste Mal. Flüssigkeit und Schnitte werden nun schon alkoholreicher. Nach dem dritten oder vierten Beschicken des Bottichs mit Schnitten kann die Hefe wegbleiben und kommen Flüssigkeit und Schnitte auf den gehörigen Alkoholgehalt. Von Zeit zu Zeit giebt man etwas Hefe zu.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass man am besten 1000 Kil. Schnitte in 20 Hectoliter Saft bringt, in einem Bottiche von 36 Hectoliter Ca-



pacität. Damit die Schnitte untergetaucht bleiben, wird ein durchlöcherter Boden auf die gährende Masse gelegt, der aus einzelnen Theilen besteht und von Spannstöcken gehalten wird. Auf 1000 Kil. Schnitte kommen durchschnittlich 4 Kil. Schwefelsäure. Die Temperatur muss nach dem Eintragen der Schnitte in den Saft 25° bis 28° C. betragen, und da der gährende Saft durch die kalten Schnitte stark abgekühlt wird, so muss ein Dampfrohr in den Bottichen vorhanden sein. Das Verfahren verdient überall Beachtung, wo die Steuerverhältnisse die Ausführung zulassen. Die Ausbeute an Alkohol ist erheblich grösser als nach dem Verfahren von Champonnois, da der ganze Zuckergehalt der Rüben in Alkohol verwandelt wird. Die abdestillirten Schnitte sind ein treffliches Futter.

Aus Trauben und den Abfällen von der Weinbereitung. — Die Trauben sind in den Weinländern ein ausgezeichnetes alkoholgebendes Material, und der Wein ist die vorzüglichste weingahre Meische. Im südlichen Frankreich bereitet man aus dem Weine die sehr geschätzten Weinbranntweine (Franzbranntwein, Cognac), und gewinnt aus Wein den Weinsprit, der wegen seiner Feinheit sehr gesucht ist.

Das Keltern der Trauben für die unmittelbare Darstellung eines alkoholischen Destillats ist nicht wesentlich verschieden von dem Keltern der Trauben für die Darstellung von Wein. Alle Modificationen, welche hier vorkommen, können auch dort stattfinden. Von der befolgten Modification ist nun eben so sehr, wie von der Beschaffenheit der Trauben, die Beschaffenheit der Producte abhängig.

Für die Bereitung eines sehr feinen Branntweins wird der aus den reifen zertretenen oder zerquetschten Beeren oder Trauben durch Pressen erhaltene Saft in grossen Bottichen der Gährung überlassen. Durch Zugabe von etwas lauwarmem Wasser zu dem Saft lässt sich die Gährung sehr beschleunigen. Die ausgegohrene Flüssigkeit wird dann destillirt, in einfachen nicht stark rectificirenden Apparaten, weil der charakteristische Geruch dem Destillate erhalten bleiben muss.

Die Pressrückstände von der Gewinnung des Saftes, die Trestern (*le marc*), werden in Bottichen mit so viel Wasser übergossen, dass sie sich untertauchen lassen, dann lässt man sie gähren, indem man einige Male umrührt. Man hält die Bottiche gut bedeckt, um die Luft abzuschliessen, weil namentlich in den aus der Flüssigkeit hervorragenden Trestern rasch Essigsäurebildung eintritt. Recht zweckmässig verhindert man das Hervortreten der Trestern durch ein aufgelegtes Gitter. Die Gährung dauert 4 bis 6 Tage, dann destillirt man. Der erhaltene Branntwein (Tresterbranntwein) hat einen weniger feinen Geruch als der Weinbranntwein. Einige Brenner trennen nach beendeter Gährung die Flüssigkeit von den Trestern durch Pressen und Auslaugen, um ein feineres Destillat zu erhalten.

Anstatt den Saft aus den zerquetschten Trauben auszupressen, lässt man auch die ganze zerquetschte Masse gähren. Nach beendeter Gährung wird dann entweder die ganze Masse der Destillation unterworfen oder man presst die gegohrene Flüssigkeit ab, destillirt diese, und die Trestern für sich. Das auf diese Weise erhaltene Destillat ist nicht so fein als das auf erst beschriebene Weise gewonnene, weil die Schalen und Kämme bei der Gährung ein zwar starkes aber nicht sehr feines Aroma liefern.

Bei der Fabrikation der Weinbranntweine kommt der seltenere



Fall vor, dass die weingahre Flüssigkeit nicht in den Brennereien bereitet wird, das heisst, es wird in den Brennereien vielfach auch angekaufter Wein verarbeitet. Soll der Wein zu Sprit destillirt werden, so kommt vorzüglich der Alkoholgehalt desselben in Betracht; man ermittelt diesen beim Ankaufe in der Regel durch einen Destillationsversuch in kleinen 1 Liter fassenden Probeapparaten. Auch aus der Differenz des specifischen Gewichts des ungekochten und gekochten Weins kann der Alkoholgehalt mit Leichtigkeit gefunden werden (s. Bier, Untersuchung Bd. II, 1, S. 1077).

Soll der Wein auf Branntwein (Cognac u. s. w.) verarbeitet werden, so kommt ausser dem Alkoholgehalte noch das Aroma des Destillats in Betracht, dessen Beurtheilung eine feine Zunge erfordert. Verdorbene Weine können nie ein feines Destillat geben. Säure schadet am wenigsten und kann leicht durch etwas Kreide neutralisirt werden; vollständige Abstumpfung der Säure ist aber nie rathsam, weil dadurch der Geruch des Destillats verschlechtert wird.

Die von der Weinbereitung fallende Hefe (Druse) liefert bei der Destillation einen Branntwein, der sehr reich ist an Aroma, den sogenannten Drusenbranntwein. Das Drusenöl, Weinöl, kann dabei als Nebenproduct erhalten werden und ist als Cognacöl zur Nachahmung des Cognacs sehr gesucht <sup>1)</sup>.

Aus Aepfel und Birnen. — Wo diese Obstarten in solcher Menge geerntet werden, dass man Obstwein (Cider) als allgemein übliches Getränk daraus bereitet, wie in Baden, Württemberg, in der Normandie u. s. w., lassen sie sich auch unter Umständen mit Vortheil auf Branntwein verarbeiten. Man zermalmt das Obst durch senkrecht rollende Mahlsteine oder zerreibt es durch eine Reibmaschine, und bringt den Brei in Fässer oder Bottiche. Er kommt bald ohne weiteren Zusatz in Gährung, und diese hält 2 bis 3 Wochen an, kann aber durch Zusatz von warmem Wasser auch so beschleunigt werden, dass sie binnen 3 bis 4 Tagen beendet ist. Der Zusatz von Wasser ist indess nur dann zu empfehlen, wenn man zugleich die Menge des Zuckers vermehrt, z. B. durch Stärkezucker u. s. w. Auch ein Zusatz von Schwefelsäure wird wohl angewandt, auf 1000 Pfund Obst 1 Pfund Säure. Es ist häufig zweckmässig den Obstcider statt auf Branntwein auf Essig zu verarbeiten.

Aus Kirschen. — Aus den Kirschen wird das sogenannte Kirschwasser oder der Kirschgeist gewonnen namentlich in der Schweiz und auf dem Schwarzwalde. Man benutzt dazu am besten die kleine schwarze Waldkirsche, die sich durch Süssigkeit auszeichnet. Es ist nöthig, sie sehr reif werden zu lassen und die Stiele abzusondern. Man bringt sie ohne weiteren Zusatz gewöhnlich in aufrechtstehende Fässer, deren oberer Boden herausgenommen ist, stampft sie mit einer Keule ein wenig durcheinander und schliesst dann die Fässer, so dass eben nur die Kohlensäure entweichen kann. Um dem Producte den eigenthümlichen Geschmack nach den Kernen, das ist nach bitteren Mandeln, in höherem Grade zu ertheilen, zerstösst man vor der Gährung den sechsten Theil der Kerne in einem Troge und bedeckt dann mit dieser Masse die übrige Masse. Das Oel der Kerne hemmt die Gährung, weshalb man die Kerne nicht in der ganzen Masse vertheilt;

<sup>1)</sup> Bautert, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 71.

das Oel schützt aber auch gegen Säuerung, die in den obersten Schichten am meisten zu befürchten ist. Nach Einigen wendet man aber zu sehr feinem Kirschwasser zerstoßene Kerne nicht an.

Die schnell eintretende Gährung dauert 12 bis 15 Tage. Wenn keine Kohlensäure mehr entweicht, und die Flüssigkeit nicht mehr süß sondern wenig schmeckt, sieht man sie als beendet an. Am Saccharometer zeigt die Flüssigkeit dann 1 bis 3 Grad; die ursprüngliche Concentration des Saftes wechselt zwischen 12 bis 16 Grad.

Nach beendeter Gährung muss man sogleich zur Destillation schreiten, da das Destillat einen herben Geschmack erhält, wenn man die Destillation verzögert. Man rührt die Masse, ehe man sie in die Blase bringt, durcheinander, um die Kerne gleichmässig zu vertheilen, und rührt in der Blase, wenn diese über freiem Feuer steht, so lange um, bis die Masse fast zum Sieden gekommen ist, damit nicht die Kerne zu Boden sinken und anbrennen. Die Rückstände werden von den Schweinen gern gefressen. An einigen Orten schlägt man aus den Kernen nach der Destillation ein gutes fettes Oel (Siemens).

Durch Vermischen der zerquetschten Kirschen mit Stärkezuckerlösung von 15 bis 20 Proc. Gehalt lässt sich der Ertrag an Kirschwasser steigern, ohne die Güte desselben wesentlich zu beeinträchtigen. Sehr viel Kirschwasser wird jetzt durch Zugabe von Bittermandelwasser zu reinem fuselfreiem Branntwein dargestellt.

Aus Zwetschen und Pflaumen. — In Böhmen gewinnt man daraus einen angenehm schmeckenden Branntwein, der den Namen Sliwowitz führt. Man behandelt die Zwetschen auf gleiche Weise wie die Kirschen. Die Gährung verläuft aber weit langsamer, weshalb man die Masse erst spät, oft erst gegen das Frühjahr zur Destillation bringt. Vollständiges Zerquetschen vor dem Einschlagen ist hier zu empfehlen, weil durch die Berührung mit der Luft die Gährung gefördert wird. Je mehr Steine beim Zerquetschen zerdrückt werden, einen desto stärkeren Kerngeschmack erhält der Branntwein; die Gährung wird aber in dem Verhältnisse langsamer. Bei der Destillation hat man dieselbe Vorsicht, wie bei den Kirschen zu beobachten. Nach Balling zeigt der Zwetschensaft 16 bis 19 Proc. und vergährt für sich allein auf 5 Proc. Mit  $\frac{3}{4}$  des Gewichts der Zwetschenmasse an Stärkezuckerlösung von gleicher Concentration vermischt, war die Vergährung bis 3 Procent.

Aus verschiedenen Beeren. — Beeren, wie Himbeeren, Heidelbeeren u. s. w., werden im Allgemeinen wie Kirschen behandelt, das heisst, man zerquetscht dieselben und überlässt die Masse der Gährung. — Auf dem Schwarzwalde sammelt man in manchen Jahren Heidelbeeren, Himbeeren und Brombeeren in grösserer Menge zur Gewinnung von Branntwein. Die Gährung der letzteren beiden verläuft schneller als die der ersteren, auch muss man nach der Beendigung der Gährung die Masse sofort destilliren, während man die Heidelbeeren oft Monate lang in gut bedeckten Gefässen stehen lässt. — Die wilden Maulbeeren, welche in einigen Gegenden des südlichen Frankreichs sehr häufig wachsen, liefern, vollkommen reif, guten Branntwein und Spiritus. — In Böhmen bereitet man aus den Vogelbeeren, den Beeren von *Sorbus aucuparia*, einen Branntwein, der dem Sliwowitz gleicht. Die Gährung dauert in der zerquetschten Masse 5 bis 6 Tage (Balling). — Die Wachholderbeeren enthalten, nach Steer, 13 Proc. Zucker; ihr wässriger Auszug giebt deshalb eine reichliche Menge von

Brauntwein, Borvoicska genannt <sup>1)</sup>. Bei der Verarbeitung von Beeren jeder Art auf Brauntwein kann ebenfalls durch Zusatz von Stärkezuckerlösung der Ertrag gesteigert werden, ohne die Eigenthümlichkeit des Products erheblich zu gefährden.

Mit den aufgeführten Substanzen ist die Zahl der zuckerhaltigen Materialien für die Gewinnung von alkoholischen Destillaten noch keineswegs erschöpft. So hat man in neuester Zeit die Stengel von *Sorghum saccharatum* (*Sorgho*, Zuckerhirse), welche bis 16 Proc. Zucker enthalten, angelegentlich nicht allein zur Fabrikation von Zucker, sondern auch zur Verarbeitung auf Spiritus empfohlen, weil der Ertrag vom Boden unter günstigen Verhältnissen ein sehr bedeutender ist (s. *Sorghum*). — Die grünen Maisstengel, ebenfalls als alkoholgebendes Material angepriesen, sind ebenso zu verarbeiten. — Wo die Krappwurzel, die Wurzel von *Rubia Tinctorum*, in den Färbereien in grossen Massen mit Wasser ausgelaugt wird, bringt man die Flüssigkeit, welche etwas Zucker enthält, in Gährung und gewinnt Alkohol daraus <sup>2)</sup>. In Sardinien und Algier sind die Früchte von *Cactus Opuntia*, in Italien die gewöhnlichen Feigen und das Johannisbrot (die hülsenförmigen Früchte von *Ceratonia Siliqua*) zur Alkoholgewinnung versucht worden. Auch aus Quecken, den lästigen Wurzeln von *Triticum repens* hat man Brauntwein bereitet.

## 2. Aus stärke-mehlhaltigen Substanzen.

Aus Getreide. — Fast alle Getreidearten, nämlich Roggen, Weizen, Spelz (Dinkel), Mais, Gerste, Hafer, dienen zur Gewinnung von Brauntwein, seltener von Spiritus. Oertliche und zeitige Verhältnisse entscheiden hauptsächlich bei der Wahl, aber auch Geruch und Geschmack des Destillats kommen in Betracht.

Die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker geschieht bei der Verarbeitung des Getreides immer durch Diastas, das ist durch Malz, und zwar wendet man fast immer Gerstenmalz an, dessen Spelze die Meischen aus den nackten Samen (Roggen, Weizen, Mais) auflockert. Das Malz kann feucht (grün) genommen werden, wo es die zuckerbildende Wirkung ungeschwächt besitzt.

Man behauptet, dass gleiche Gewichte trockenes und grünes Malz gleiche zuckerbildende Wirkung haben; ist dem so so erwächst aus der Benutzung des Malzes im grünen Zustande begreiflich ein erheblicher Vortheil, nicht allein weil die Kosten des Trocknens wegfallen, sondern weil der Verlust vermindert wird, den die Verwandlung der Gerste in Malz nothwendig mit sich führt. 60 Pfund Gerste liefern nämlich ungefähr eben so viel grünes Malz, als 100 Pfund Gerste trockenes Malz liefern, man hat also bei der Verwendung von Grünmalz 40 Proc. Gerste weniger zu malzen (s. Malz). Roggenmalz und Weizenmalz ersetzen hier und da das Gerstenmalz theilweis, seltener ganz als zuckerbildendes Material.

Die Menge des bei dem Meischen entstehenden Zuckers und Gummis, des Meischextracts, ist natürlich im Wesentlichen von der Menge des im Getreide vorhandenen Stärkemehls abhängig und im Allgemeinen dieser entsprechend. Nach Balling kann man annehmen, dass durchschnittlich erhalten werden:

<sup>1)</sup> Wagner, Jahresber. 1857, S. 819. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 457; Bd. CXXXVIII, S. 799; Wagner's Jahresber. 1855 u. 1856.



aus	100	Pfund	Weizen	70	Pfund	Meischextract
„	100	„	Mais	70	„	„
„	100	„	Roggen	65	„	„
„	100	„	Gerste	60	„	„
„	100	„	Hafer	42	„	„

Da die verschiedenen Getreidearten in ihrer Beschaffenheit und ihrem chemischen Bestande einander ganz ähnlich sind, so ist das Verfahren zur Verarbeitung derselben auf eine weingahre Meische mit unerheblichen Abweichungen gleich, aber es giebt zahlreiche Modificationen, die ganz unabhängig sind von der Art des Getreides.

Man verarbeitet bei uns am häufigsten Roggen oder Weizen, oder ein Gemenge von beiden, mit Gerstenmalz. Wo Spelz oder Mais häufig gebaut werden, treten diese an die Stelle des Weizens und Roggens. Ungemalzte Gerste und Hafer kommen bei uns nur ausnahmsweise zur Verwendung. Die Verarbeitung von Roggen und Weizen mag zunächst betrachtet werden. Das Verhältniss des ungemalzten Getreides zum Gerstenmalz wechselt sehr. Früher nahm man sehr allgemein auf 1 Thl. Malz 2 bis 3 Thle., jetzt 5 bis 6 Thle. ungemalztes Getreide. Ist auch die Verminderung der Menge des Malzes pecuniär vortheilhaft, so darf man noch nicht ausser Acht lassen, dass der Branntwein im Allgemeinen einen um so feineren Geruch und Geschmack erhält, je grösser die Menge des Malzes genommen wird.

Die dichte Beschaffenheit des Roggens und Weizens macht die Verwandlung derselben in feines Schrot unerlässlich. Das Schroten geschieht zwischen den Steinen einer Mühle. Auch das Gerstenmalz wird häufig auf einem Mahlgange geschroten, wenn man es trocken anwendet, wobei indess darauf zu sehen ist, dass nicht zu beträchtliche Zerkleinerung der Spelze stattfindet, weil diese, wie schon gesagt, die Meische lockern muss. Deshalb kann man das Schroten des Malzes in Gemenge mit dem Getreide nicht billigen. Wie für die Branereien erhält man aber auch für die Brennereien das geeignetste Gerstenmalzschrot durch Quetschmaschinen, Quetschwalzen (s. Bier, Bd. II, 1, S. 1040). Es resultirt dadurch ein Schrot, in welchem die nur zerriessene Spelze das Mehl des zerdrückten Mehlkerns auflockert. Soll das Malz im grünen Zustande zur Anwendung kommen, so muss begreiflich die Zerkleinerung durch Quetschwalzen stattfinden.

Das Meischen geschieht in dem Meischbottiche, in den Brennereien gewöhnlich Vormeischbottich genannt. Er ist mehr flach als tief, wenn Arbeiter die Operation mit Meischhölzern (Rührscheiten) auszuführen haben, er ist rund und tief, wenn sich ein Rührwerk darin findet.

In den Meischbottich kommt reines weiches Wasser; man schüttet dann nach und nach das Schrot ein und verarbeitet es mit dem Wasser, so dass eine klumpenlose Masse entsteht (das Einteigen); nach einiger Zeit giebt man nun, unter fortwährendem tüchtigen Durcharbeiten, siedendes oder fast siedendes Wasser hinzu in solcher Menge, dass die Masse auf die Zuckerbildungstemperatur, gewöhnlich auf 64° bis 67°C. erhoben wird (das Gahrbrennen). Die Meische bleibt hierauf so lange stehen, als es zur Zuckerbildung erforderlich gehalten wird.

Die Abweichungen, welche in den verschiedenen Brennereien bei dem Meischverfahren stattfinden, sind sehr mannigfach. Das Einteigwasser wird in verschiedener Menge und von verschiedener Temperatur angewandt; Getreideschrot und Malzschrot werden bald gemengt



in das Einteigwasser eingetragen, oder man schüttet das eine nach dem anderen oder abwechselnd Anthelle von dem einen und anderen ein; die Temperatur bei dem Gahrbrennen ist bald höher bald niedriger, natürlich zwischen  $60^{\circ}$  bis  $75^{\circ}\text{C.}$ , man lässt die Meische längere oder kürzere Zeit zur Zuckerbildung stehen.

Mit je weniger und je wärmerem Wasser geteigt wird, desto weniger Meischwasser ist begreiflich zum Gahrbrennen erforderlich, eine desto dickere Meische resultirt. Die Temperatur des Einteigwassers schwankt im Allgemeinen zwischen  $50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}\text{C.}$ ; Temperatur der Luft, wie des Bottichs und des Schrots, Grösse des Bottichs machen eine Verschiedenheit der Temperatur des Wassers für gleichen Zweck nothwendig. Wärme von  $40^{\circ}$  bis  $45^{\circ}\text{C.}$  gelten als zweckmässigste Temperatur der eingeteigten Masse.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt betrachtet ist keine wesentliche Verschiedenheit des Erfolgs anzunehmen, je nachdem man Getreideschrot und Malzschrot gemengt oder gesondert in das Einteigwasser einträgt. Die Abweichungen, auf welche man hier stösst, sind meistens davon abhängig, ob man das Malz trocken oder grün verwendet und ob man das trockene Malz für sich oder gemengt mit dem Getreide schroten lässt.

Nach der Erfahrung fast aller Brenner ist von der Temperatur, welche man der Meische beim Gahrbrennen giebt, ganz vorzüglich mit die Ausbeute an Alkohol abhängig, und die meisten Erfahrungen stimmen darin überein, dass eine Temperatur von  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}\text{C.}$  eine grössere Ausbeute ermögliche, die Temperatur von  $62^{\circ}$  bis  $65^{\circ}\text{C.}$  dagegen den Erfolg mehr sichere. Die grössere Ausbeute wird durch die grössere Vergährungsfähigkeit der bei niedriger Temperatur gahr gebrannten Meische bedingt. Jedenfalls muss die Meische die Erscheinungen zeigen, welche das Eintreten des Zuckerbildungsprocesses darthun, und man muss berücksichtigen, dass die Zuckerbildung nicht plötzlich erfolgt, sondern allmähig, dass also die Meische längere Zeit stehen bleiben muss, wobei sie natürlich sich abkühlt. Die Umstände, welche auf rascheres oder langsames Erkalten der Meische Einfluss haben, kommen also in Betracht. Wenn der Meischbottich geschützt steht und zugedeckt werden kann pflegt man etwa  $65^{\circ}\text{C.}$  für die passendste Meischtemperatur zu halten. In Belgien wendet man zum Meischen einen liegenden Cylinder an, den Macerator<sup>1)</sup>.

Für die Dauer des Stehenlassens der Meische nach dem Gahrbrennen, ist im Allgemeinen das zu berücksichtigen, was in dem Artikel Bier, 2. Aufl. Bd. II, S. 1044, gesagt worden ist. Man hat zwei Klippen zu vermeiden, unvollkommene Zuckerbildung auf der einen Seite bei zu kurzem Stehen, Säuerung Bildung von Milchsäure auf der anderen Seite bei zu langem Stehen. Da aber die Entstehung einer geringen Menge von Milchsäure in der Branntweinmeische nicht den Nachtheil bringt, wie in der Biermeische, ja sogar der Vergährung recht förderlich ist, so lässt man unserer Meische längere Zeit zur Zuckerbildung. Man hält jetzt zwei Stunden für eine passende Zeit, aber die Umstände unter denen Säuerung rascher oder langsamer eintritt, dürfen nicht ausser Acht gelassen werden.

In Brennereien, wo ein Dampfkessel vorhanden ist, findet eine Abänderung des Meischverfahrens insofern statt, als man das Gahr-

<sup>1)</sup> S. Otto's landw. Gew. 5. Aufl. S. 331, Braunsch. 1860.

brennen der eingeteigten Schrotmasse durch Wasserdampf, anstatt durch siedendes Wasser, bewerkstelligt. Wie leicht einzusehen, muss die eingeteigte Masse eine gewisse Dünnsflüssigkeit besitzen, soll sie durch eingeleiteten Dampf erhitzt werden können; man muss also dünner einteigen. Während des Eintretens des Dampfes wird unausgesetzt gemischt, um die Wärme rasch gleichmässig zu vertheilen und zu verhüten, dass da, wo der Dampf eintritt, kleistrige Klumpen entstehen. Wegen der bedeutenden latenten Wärme des Dampfes findet eine erhebliche Verdünnung der Meische durch den Dampf nicht statt; 1 Pfund Wasserdampf leistet ungefähr soviel wie 15 Pfund heisses Wasser. Für Meischbottiche, welche mit Rührwerk versehen sind, ist das Gährbrennen mit Dampf fast unerlässlich, weil das Rührwerk dünneres Einteigen erforderlich macht.

Balling hat verschiedene Zusätze beim Meischen versucht, durch welche die Vergärung der Meische erhöht, also der Ertrag an Alkohol vergrössert werden soll, so Phosphorsäure, abgerahmte Milch und Hefe (Presshefe oder Schrothefe). Namentlich die letztere wird von ihm empfohlen; man mengt sie dem Einteigwasser, im Betrage von 2 Proc. des Schrots, vor dem Einschütten des Schrots bei.

Nachdem die Meische die zur Erreichung des Zweckes des Meischens erforderliche Zeit im Meischbottiche gestanden hat, ist sie noch viel zu warm, um ohne Weiteres in Gärung gebracht werden zu können, und auch viel zu dick dazu. Sie muss also abgekühlt und verdünnt werden. Wäre der Grad der Verdünnung der Meische gleichgültig, so liesse sich die nöthige Abkühlung durch Zugabe von kaltem Wasser allein erreichen. Dem ist aber nicht so, verschiedene Umstände sprechen gegen eine zu bedeutende Verdünnung. Weniger verdünnte Meischen säuren bei der Gärung nicht so leicht als verdünntere, und bewirken überdiess eine Ersparniss an Anlagecapital, Raum, Zeit und Heizmaterial, da sie nach der Gärung aus gleichem Volumen oder Gewichte mehr Alkohol liefern, als verdünntere. Vorzüglich muss auf möglichst geringe Verdünnung der Meische gesehen werden in den Ländern, wo die Steuer von der Grösse der Gährbottiche erhoben wird, wie es z. B. in Preussen und vielen Staaten des Zollvereins, auch in Belgien der Fall ist.

Man drückt den Grad der Verdünnung der Meische auf die Weise aus, dass man das Verhältniss der trockenen Substanz zum Wasser in der Meische angiebt. Das Getreideschrot und das Schrot von trockenem Malze werden dabei als trockene Substanz angenommen, ungeachtet sie etwa 10 Proc. Feuchtigkeit enthalten. Bei Anwendung von Grünmalz bringt man 0,6 desselben als trockenes Malz oder gewöhnlicher die Gerste in Rechnung, aus welcher es erhalten ist. In früherer Zeit war das Verhältniss von 1 Theil Schrot auf 8 Theile Wasser das mittlere Verhältniss, jetzt ist man durch Verminderung des Wassers bis auf das Verhältniss von 1 Theil Schrot auf 5, 4 ja  $3\frac{1}{2}$  und 3 Theile Wasser gekommen. Das den Gährraum besteuernde Steuergesetz gab bei uns die erste Veranlassung zur möglichsten Verminderung des Wassers, zum sogenannten Dickmeischen; die Einführung der Dampf-Destillirapparate, welche die Destillation dicker Meischen erlauben, war die Folge davon und trug zur Verbreitung des Dickmeischens sehr bei. Man geht bei uns jetzt so weit, dass man die Meische nur eben so flüssig macht, als es für

den gehörigen Verlauf der Gährung in der bestimmten Gährungsfrist durchaus erforderlich ist. Allerdings liefern Meischen, welche etwas dünnflüssiger sind, einen etwas höheren Ertrag an Alkohol, weil sie besser vergähren, aber der Minderertrag dicker Meischen wird durch die Ersparniss an Steuer und durch die anderen Vortheile des Dickmeischens mehr als aufgewogen, und man bringt in Anschlag, dass das in der gegohrenen Meische unzersetzt gebliebene Meischextract bei dem Verfüttern der Schlempe dem Viehe zu Gute kommt.

Bei dem jetzigen Dickmeischen reicht nun das Verdünnungswasser, das Zukühlwasser, wie man es nennt, nicht aus, die im Meischbottiche befindliche Meische bis auf die Temperatur abzukühlen, welche sie zum Anstellen haben muss. Man muss sie deshalb vor dem Zugeben des Wassers erst abkühlen.

Am häufigsten wird das Abkühlen auf Kühlschiffen ausgeführt, ähnlich denen wie sie in den Brauereien im Gebrauche sind. Man findet dieselben indess jetzt häufiger von Steinen gemauert, als von Holz, den Boden mit Steinplatten belegt, die Fugen mit Oelkitt oder Asphaltekitt verstrichen. Kalkstein ist, der Säure der Meische wegen, nicht anwendbar, auch Eisen nicht. Um die Porosität vollständig zu beseitigen, tränkt man wohl die Steine mit einer Lösung von Asphalt und Schellack in Leinölfirnis und Terpentinöl, die man nach vollständigem Austrocknen der Steine heiss aufstreicht. Man giebt auch wohl dem ganzen roh gemauerten Kühlschiffe einen Ueberzug von Asphaltmasse, die natürlich sehr strengflüssig sein muss.

Zur Förderung der Meische aus dem Meischbottiche auf die Kühle dient in den grösseren Brennereien eine weite Pumpe.

Die Abkühlung der Meische auf den Kühlschiffen erfolgt, wie die Abkühlung der Bierwürze, vorzugsweise durch Verdunstung (siehe Bier, 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 1059) und Alles, was die Verdunstung befördert, befördert deshalb auch die Abkühlung. Wegen der dickflüssigen Beschaffenheit der Meische findet keine Strömung in derselben statt, es erzeugt sich vielmehr eine Haut auf der Oberfläche, welche die Verdunstung hindert. Die Meische muss deshalb unausgesetzt mit langgestielten Meischkrücken gerührt werden. Die Kühlschiffe haben ihre Stelle an einem hohen luftigen Orte. Durch Ventilatoren verstärkt man häufig den Luftzug, um raschere Abkühlung zu erzielen, und dadurch sicherer der hier leicht eintretenden Säuerung vorzubeugen. Wo Eis zu Gebote steht, ist dies ein ausgezeichnetes Kühlmittel.

Die Meische muss auf der Kühle oder in dem Macerator so weit abgekühlt werden, dass sie nach dem Zugeben des Zukühlwassers die zum Anstellen erforderliche Temperatur besitzt. Diese ist nun abhängig von der Temperatur des Gährungslocals, von der Grösse und Höhe der Gährbottiche, von der Beschaffenheit des Gährmittels und von der Zeit, binnen welcher die Gährung beendet sein soll oder muss. Es gilt hier Alles was bei dem Bierbrauen über die Abkühlung der Bierwürze gesagt worden.

Je höher die Temperatur des Gährlocals ist, bei desto niedrigerer Temperatur muss angestellt werden.

Je grösser die Gährbottiche sind und je weniger flach, desto geringere Abkühlung durch Ableitung findet statt, desto mehr erhöht sich die Temperatur bei der Gährung, desto niedriger muss die Temperatur beim Anstellen sein.



Je längere Zeit die Gährung dauern soll oder kann, eine desto niedrigere Temperatur muss die Meische beim Anstellen haben.

Es ist schon mehrfach erwähnt worden, dass auf die Dauer der Gährung in mehreren Ländern die Steuerverhältnisse einwirken. In den meisten Ländern des Zollvereins z. B. erlaubt die Steuerbehörde nicht, die Gährungszeit beliebig auszudehnen; sie lässt nur die Wahl zwischen sogenannter dreitägiger und viertägiger Gährung. Bei der dreitägigen Gährung muss die Meische am Morgen des dritten Tages nach dem Anstellen destillirt werden, dauert also die Gährung etwa 36 bis 48 Stunden (daher richtiger zweitägige Gährung); bei der viertägigen Gährung beginnt die Destillation am Morgen des vierten Tages, ihre Dauer ist etwa 60 bis 70 Stunden (daher richtiger dreitägige Gährung). In Belgien muss die Gährung schon innerhalb 24 Stunden beendet sein, weil dort die Steuer pro Bottich und 24 Stunden entrichtet wird.

Man kann annehmen, dass bei sogenannter dreitägiger Gährung in der kälteren Jahreszeit mit 22° bis 25° C., in der wärmeren mit 20° bis 22° C. angestellt werden muss; bei sogenannter viertägiger Gährung in der kälteren Jahreszeit mit 20° bis 22° C., in der wärmeren mit 18° bis 20° C. Die Erfahrung, ein Versuch, muss in der Regel für die obwaltenden Verhältnisse die passende Temperatur zeigen.

Sobald nun die Meische vor dem Zukühlen auf die erforderliche Temperatur herabgekommen ist, wird dieselbe mit einem Theile des Zukühlwassers verdünnt und in die Gährbottiche fliessen gelassen. Mit dem noch übrigen Zukühlwasser spült man das Kühlschiff nach.

Es ist wohl überflüssig, zu bemerken, dass das Zukühlwasser nicht gemessen wird, sondern dass man davon so lange zufließen lässt, bis der Gährbottich zur richtigen Höhe mit Meische gefüllt ist. Nach der Grösse des Gährbottichs, unter Abzug des Raums, welcher wegen des Steigens der Meische während der Gährung leer bleiben muss, des Steigraums, wird die erforderliche Menge Schrot für das gewünschte Verhältniss der trockenen Substanz zum Wasser berechnet. Die nachstehende kleine Tabelle macht die Berechnung sehr leicht.

Da 100 Pfd. Schrot in der Meische den Raum von 75 Pfd. oder 37,5 Liter Wasser einnehmen, so geben 100 Pfd. Schrot bei einem Verhältnisse des Schrots zum Wasser wie:

1:8	1:7	1:6	1:5	1:4	1:3
437,5	387,5	337,5	287,5	237,5	187,5

Angenommen, man habe Gährbottiche von 3000 Liter Rauminhalt, so bleiben, wenn man  $\frac{1}{15}$  Steigraum lässt, 2800 Liter Raum für Meische. Bei einem Verhältnisse des Schrots zum Wasser wie 1:5 würden daher in einen Bottich 974 Pfd. Schrot zu bringen sein ( $287,5:100 = 2800:974$ ).

Der Gehalt der Meische an Meischextract ist bei dem verschiedenen Verhältnisse des Wassers zum Schrote, nach gleich sorgfältiger Ausführung des Meischprocesses, abhängig von der Art des angewandten Getreides, seiner Beschaffenheit und dem Verhältnisse des Malzes zum ungemalzten Getreide (s. S. 123).

Das Meischextract ist in der Flüssigkeit der Meische aufgelöst. Ermittelt man daher den Extractgehalt dieser Flüssigkeit durch das Saccharometer, wie es allgemein geschieht, so muss man eben berücksichtigen, dass sich die Angabe desselben nicht auf die ganze Meische, sondern nur auf den flüssigen Theil derselben bezieht. Denn die Mei-



sche ist ein Gemenge dieser Flüssigkeit, der Meischwürze mit den unlöslichen Theilen des Getreides und Malzes, den Trebern.

Bei einem Verhältnisse des Schrots zum Wasser

wie 1:6    1:5½    1:5    1:4½    1:4    1:3½

berechnet sich der Gehalt der Meischwürze an Extract zu

9,4    10,1    11,0    12,1    13,35    15 Proc.

In welchem Gewichtsverhältnisse Meische und Meischwürze zu einander stehen, lässt sich wenigstens annähernd berechnen. 100 Pfd. Schrot geben mit 400 Pfd. Wasser 500 Pfd. Meische; davon sind 473,25 Pfd. Extractlösung, es bleiben also für Trebern 26,75 Pfund. 100 Pfd. Meische enthalten danach 94,65 Pfd. Meischwürze und 5,35 Pfd. Trebern.

Das Verhältniss der Meischwürze zur Meische wechselt natürlich mit dem Verhältnisse des Wassers zur Trockensubstanz; die relative Menge der Meischwürze wird grösser, wenn die Menge des Wassers grösser wird. Balling, welcher den Gehalt des Schrots an Hülsen zu 20 Proc. annimmt, berechnet den Raumverlust durch die Hülsen (Trebern) bei einem Verhältnisse der trockenen Substanz zum Wasser wie 1:4 zu 3,2 Procent.

Das Ferment zum Anstellen der süssen Meische muss ein kräftiges sein und darf nicht in zu kleiner Menge genommen werden, weil nur durch möglichst vollständige Vergärung der Meische der höchste Ertrag an Alkohol zu erzielen ist. Die Wahl des Ferments wird durch örtliche Verhältnisse und durch die Steuerverhältnisse bedingt. Bei uns wendet man jetzt fast ohne Ausnahme Kunsthefen an, die man in den Brennereien selbst bereitet und fortpflanzt. Sie bestehen, wie schon früher angedeutet, aus Meischen, welche man in besonderen Gefässen, den Hefengefässen, bereitet, durch längeres Stehen milchsauer werden lässt, dann anstellt und in der Hefenbildungsperiode, nachdem die Gärung aufgefrischt ist, benutzt. Zum Anstellen der Kunsthefe dienen nur anfangs Bierhefe oder Presshefe, später dient dazu ein Theil der gärenden Kunsthefe selbst, sogenannte Mutterhefe. In der Regel kommen die Kunsthefen nicht früher als 38 oder 42 Stunden nach dem Beginn ihrer Anfertigung zur Verwendung; diese Zeit voraus muss also mit der Bereitung angefangen werden. Es ist sehr wesentlich, dass die Kunsthefen genau dann zur Verwendung kommen, wenn die Gärung derselben so weit vorgeschritten ist, dass sie am geeignetsten sind, als Ferment zu dienen.

Man wendet zu den Kunsthefen bald Malz (trocken oder grün) allein an, bald ein Gemenge von Malz und ungemalztem Getreide. Die Menge des trockenen Schrots, aus welcher man die Hefe darstellt, beträgt 4 bis 5 Proc. vom Gewichte des zu verarbeitenden Getreideschrots und Malzschrots. Vom grünen Malze nimmt man etwa anderthalbmal soviel, als vom trockenen Malze. In Belgien, wo die Anwendung solcher Kunsthefen unmöglich ist, weil die Steuerbehörde sie nicht erlaubt, wendet man Presshefe, auch wohl Bierhefe an.

Presshefe wird in lauwarmem Wasser aufgeweicht und zerrührt, entweder der Meische unmittelbar zugemischt, oder aber es wird damit erst ein kleiner Theil der Meische in Gärung gebracht, es wird damit „vorgestellt“, wie man sagt. Hierzu nimmt man von der, auf der Kühle befindlichen noch warmen Meische, vor dem Zukühlen, einige Eimer, bringt sie in ein Hefenfass, verdünnt sie mit Wasser, so dass die Temperatur auf 30° bis 25° C. kommt und mischt ihr die ganze

Menge der Hefe zu. Wegen der höheren Temperatur dieser Meische und der Menge des vorhandenen Ferments beginnt hier sehr bald die Gährung; sobald dieselbe recht kräftig zu werden anfängt, rührt man die Masse durch und mischt sie der unterdessen abgekühlten und zu-gekühlten Meische im Gährbottiche zu. Man rechnet auf die Meische von 1000 Pfund Getreide und Malz 2 bis 6 Pfund Presshefe, die grösseren Mengen bei kleineren, die kleineren Mengen bei grösseren Bottichen.

Das Anstellen mit Bierhefe (flüssiger) wird wie das Anstellen mit Presshefe ausgeführt; man nimmt auf die Meische von 1000 Pfund Getreide und Malz 10 bis über 20 Liter Hefe.

Bei gehöriger Beschaffenheit der Meische und des Gährmittels und wenn die Temperatur beim Anstellen die passende war, beginnt die Gährung etwa 2 Stunden nach dem Anstellen. Die Meische bedeckt sich mit einem Schaume von Kohlensäurebläschen, welche die Trebern an die Oberfläche treiben; die Temperatur erhöht sich und damit wird die Entwicklung der Kohlensäure immer stärker. Hat die Gährung den höchsten Punkt erreicht, so wird sie nun allmähig wieder schwächer; die Temperatur sinkt, die Meische beruhigt sich, es entsteht schliesslich eine feste Decke von Trebern, welche von Kohlensäure gar nicht mehr durchbrochen wird.

Nach der Beschaffenheit des angewandten Getreides, nach der Art des Gährmittels, nach der Temperatur beim Anstellen u. s. w. werden die Gährungs-Erscheinungen, namentlich in der Hauptperiode der Gährung, mannigfach modificirt; man redet deshalb in der Praxis von verschiedenen Gährungsarten oder besser Gährungsformen, denen man Namen giebt, welche das charakteristische Verhalten der Meische während der Gährung bezeichnen sollen. Die kräftigste Gährung ist die, bei welcher sich die schaumige Treberdecke in rollender wälzender Bewegung befindet, an der einen Seite des Bottichs emportritt an der anderen niedersinkt (wälzende Gährung). Bei einer anderen Gährungsform wird die Decke der Trebern von der Kohlensäure gehoben, bis sich das Gas einen Ausweg gebahnt hat, dann sinkt die Decke wieder. Dieses Steigen und Sinken erfolgt in ziemlich regelmässigen Perioden (Ebbe- und Fluth-Gährung). Bisweilen steht die Treberdecke sehr ruhig, die Kohlensäure entweicht aus einzelnen Oeffnungen wie aus Kratern (Deckengährung, Puppengährung). Gährung ohne Decke ist immer kraftlose Gährung.

Am sichersten entscheidet wieder über den Verlauf und Erfolg der Gährung die Attenuation, deren Betrag durch das Saccharometer erkannt wird. Die Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation der Meischwürze sind dieselben wie für die scheinbare Attenuation der Bierwürzen (s. Bier, Brauen desselben, 2. Aufl. Bd. II, S. 1063). Durch Multiplication der scheinbaren Attenuation mit dem betreffenden Alkoholfactor kann man den Alkoholgehalt der Meischwürze erfahren. Angenommen, die Meischwürze habe vor der Gährung 13 Proc. am Saccharometer gezeigt, nach der Gährung 2 Proc., die scheinbare Attenuation sei also 11 Saccharometergrade, so ist der Alkoholgehalt der Meischwürze (s. Bd. II, 1, S. 1081) nach der Gährung  $11 \cdot 0,42 = 4,6$  Gewichtsprocente. Da, wie wir wissen, 1 Pfund Alkohol gleich ist 63 Literprocenten Alkohol (S. 112), so sind 4,6 Pfund Alkohol gleich 290 Literprocenten Alkohol. 100 Pfund Meischwürze werden also bei

der Destillation 290 Literprocente Alkohol liefern, z. B. 5,8 Liter Branntwein von 50 Proc. Tr. 100 Pfund Meischwürze sind annähernd 50 Liter;

1 Liter Meischwürze liefert daher  $\frac{290}{50} = 5,8$  Literprocente Alkohol.

Man beachte auch hier wieder den Unterschied zwischen Meischwürze und Meische (S. 128).

Weizen, Gerste und Hafer werden auf ganz gleiche Weise wie der Roggen verarbeitet, das heisst, sie werden geschrotet, mit Gerstenmalzschrot oder zerquetschtem Gersten-Grünmalz gemeischt u. s. w. Besonders bei hartem Weizen ist die Verwandlung in sehr feines Schrot erforderlich, wenn nicht ein grosser Theil des Stärkmehls sich der Zuckerbildung entziehen soll. Gerste und Hafer liefern ihrer Spelze halber eine sehr lockere Meische.

Eine Modification des beschriebenen Meischverfahrens muss bei der Verarbeitung von Mais (türkischem Weizen, türkischem Korn, Kukurutz) wegen der hornartigen Beschaffenheit des Korns stattfinden. Man muss den, vollständig oder mit Zurücklassung von Kleie, in Mehl verwandelten Mais erst für sich mit warmem Wasser einteigen, dann die geteigte Masse durch eingeleiteten Wasserdampf allmählig auf die Temperatur von 82° bis 88° C. bringen, sie hierauf hinreichend abkühlen und dann das, zuvor mit kaltem Wasser eingeteigte Malz zusetzen.

Das Wasser zum Einteigen des Maismehls erhält die Temperatur von etwa 70° C.; so dass die eingeteigte Masse die Temperatur von etwa 60° C. zeigt. Bei dem Einleiten des Wasserdampfs fängt die Masse an aufzuquellen, sobald sie auf 64° C. gekommen ist, und hatte man zu wenig Wasser zum Einteigen genommen, so lässt sie sich nicht mehr durcharbeiten. Erst über 82° C. giebt sich aber die gehörige Erweichung der Mehlkörnchen zwischen den Fingern zu erkennen und es verbreitet sich dann oft ein eigenthümlicher aromatischer Geruch. Das Abkühlen der weichgebrühten Masse muss rasch geschehen, durch tüchtiges Aufrühren in dem Meischbottiche auch wohl auf einer Kühle oder durch Einstellen von grossen mit kaltem Wasser gefüllten Blechflaschen. Nach dem Zugeben des Malzes muss die Masse die Zuckerbildungstemperatur haben; die Meische bleibt dann bedeckt einige Stunden stehen, während der man einigemal umrührt. Schliesslich wird abgekühlt, zugekühlt u. s. w.

Sehr rationell erscheint das Verfahren, dem Maismehle beim Einteigen eine kleine Menge des Malzes zuzusetzen. Das Diastas dieses Malzes verflüssigt dann bei dem langsam bewerkstelligten Weichbrühen die feineren Theile des Maismehls, die Masse wird weniger dick.

Oft wird mit dem Mais zugleich Roggen verarbeitet, der die Vergärung der Meische fördern soll. Das eingeteigte Roggenschrot kommt dann zu der weichgebrühten Maismasse unmittelbar vor dem Malze, oder es wird mit dem Malze zugleich eingeteigt und zugesetzt. In einer grossen Brennerei Ungarns wurde, nach Hamilton, 14 Mais, 3 Roggen, 2½ Malz angewandt.

Vortrefflich geeignet zum Meischen von Mais ist der früher (Seite 124) erwähnte belgische Macerator.

Zum Anstellen der Maismeische dient bei uns die übliche Schrothefe, welche man entweder mit Maismeische oder auch wohl mit einer besonders bereiteten Roggenmeische (4 Thle. Roggen, 1 Thl. Malz) auffrischt. Im ersteren Falle pflegt man doppelt soviel Hefe wie für



gewöhnliche Getreidemeische zu nehmen. Nach dem Anstellen bildet sich auf der Meische ein gelblicher Schaum und dann oft eine Decke, die an einzelnen Stellen eine gelbe Farbe zeigt, herrührend von dem fetten Oele des Mais.

**Englisches Verfahren der Verarbeitung des Getreides.** — Das in England gebräuchliche Verfahren der Verarbeitung des Getreides auf eine weingahre Meische unterscheidet sich von dem im Vorstehenden beschriebenen dadurch, dass nicht die ganze Meische in Gährung gebracht wird, sondern dass man eine Würze zieht und diese der Gährung unterwirft. Man operirt dabei im Wesentlichen ganz so wie in den Brauereien. Das Malzschrot oder das Gemenge von Malzschrot und Getreideschrot wird mit Wasser von ungefähr 65° C. eingeteigt in einem mit Seihboden versehenen Meischbottiche. Die eingeteigte Masse wird dann durch fast siedendes Wasser auf die Zuckerbildungstemperatur erhoben, gahr gebrüht, und die Meische einige Stunden der Ruhe überlassen, während welcher man sie alle halbe Stunde durchrührt. Dann wird die erste Würze gezogen; sie zeigt 16° bis 18° am Saccharometer. Nach dem Abfließen der ersten Würze macht man einen zweiten Guss, meischt tüchtig, lässt eine Stunde auf der Ruhe und zieht die zweite Würze. Die schwache dritte Würze, welche man durch einen dritten Guss erhält, sowie die noch verdünntere Würze, welche schliesslich durch Besprengen erhalten wird, dienen anstatt Wasser bei den folgenden Meischen.

Die beiden ersten Würzen werden auf etwa 22° C. gekühlt und in hohen Gärbottichen mit (auf 1000 Vol. 5 Vol.) guter Hefe gestellt. Die Concentration ist 13 bis 15 Proc. Die Gährung, welche nach 36 bis 40 Stunden sehr kräftig wird, dauert 4 bis 6 Tage. Um sie gehörig regeln zu können, sind meistens Schlangen in den Bottichen vorhanden, mittelst welcher man die gährende Flüssigkeit zu kühlen oder zu erwärmen vermag.

Zum Whisky, dem berühmten schottischen Branntwein, wendet man, für die vorzüglichste Sorte, nur Gerstenmalz und Weizenmalz an, mit einem Zusatz von Hafer, dessen Spelze die Meische locker macht. Für geringere Sorten Whisky und für Gin (Wachholderbranntwein) benutzt man Gemenge von Gerstenmalz und ungemalztem Getreide (Gerste, Roggen, Weizen). Ein Zusatz von Hafer ist dann noch nothwendiger.

Die Verarbeitung des Getreides nach dem englischen Verfahren verdient auch bei uns versucht zu werden. Bei zweckmässiger Anwendung des continuirlichen Meischverfahrens ist es möglich, die Würzen weit concentrirter in Gährung zu bringen als unsere Getreidemeischen. Man erhält dann natürlich alkoholreichere Flüssigkeiten, es erhöht sich der Ertrag an Alkohol pro Liter Meischraum. Ueberdies sind die Trebern bekanntlich ein treffliches Futtermaterial und der Rückstand von der Destillation wird zum Anbrühen von Futter wohl geeignet sein. Auch die beiläufige Gewinnung sehr guter Hefe verdient Beachtung.

**Verarbeitung des Getreides unter Anwendung von Schwefelsäure zur Zuckerbildung.** — Dies Verfahren der Verarbeitung des Getreides auf eine weingahre Meische ist neuerlichst wieder von Frankreich aus empfohlen worden.

Ungeachtet aber die Schwefelsäure das Stärkmehl vollständiger in Zucker verwandelt als es das Diastas thut, ist der Ertrag an Alko-

hol, nach den Mittheilungen aus Frankreich, geringer als bei Anwendung von Malz. Da zudem die Schlempe, welche bei diesem Verfahren fällt, ungeeignet ist, als Futtermaterial zu dienen, während die Schlempe von der Verarbeitung des Getreides mit Malz ein höchst werthvolles Futter abgiebt, ist das Verfahren durchaus verwerflich.

Eines Versuches werth wäre aber das Kochen der nach dem englischen Verfahren erhaltenen Meischwürze mit Schwefelsäure (etwa 1 Proc.) zur vollständigen Umwandlung des darin vorhandenen Gummis in Zucker. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dadurch der Ertrag an Alkohol nicht unerheblich gesteigert würde.

Aus Reis. Es sind begreiflich nicht die ausgezeichneten Sorten von Reis, welche in die Brennereien kommen, sondern die nicht völlig weissen und die kleinkörnigen Sorten, z. B. der Arracan-Reis, ausserdem die Abfälle der besseren Sorten, vom Schälen und Poliren der Körner.

Der Reis reiht sich durch seinen chemischen Bestand den Getreidearten an; er enthält Stärkmehl und Proteinstoffe. Balling giebt die Ausbeute an Meischextract aus Reis zu 74 Proc. an; in meinem Laboratorium wurden aus Reismehl 82 bis 85 Proc. erhalten und es blieben 9 Proc. Trebern. Bei dem ungeschälten Reis hängt die Ausbeute an Meischextract von der Grösse der Körner ab, weil dadurch das Verhältniss des Korns zu der Spelze bedingt ist. Der Ertrag an Meischextract aus den Abfallsproducten von dem Schälen, Reinigen und Poliren des Reis ist natürlich sehr verschieden.

Was die Verarbeitung des Reis auf eine weingahre Meische mittelst Malz betrifft, so gilt dafür im Wesentlichen Alles was für die Verarbeitung von Mais gesagt wurde. Die harte hornartige Beschaffenheit des Reis, namentlich mancher Sorten, macht die Verwandlung in Mehl durchaus erforderlich. Ebenso sind längeres Einteigen des Reismehls und Weichbrühen vor dem Zugeben des Malzes unerlässlich. Sehr zweckmässig erscheint der Zusatz einer geringen Menge von Malz bei dem Weichbrühen, um Verflüssigung zu bewirken, die Bildung einer zu dicken, kleistrigen Masse zu verhüten.

In einer Brennerei in Lille (Vorstadt Haubourdin) sah ich den Reis (täglich 12000 Kilogr.) mit Salzsäure 10 bis 11 Proc. vom Gewichte des Reis verarbeiten. Das säurehaltige Wasser wurde in grossen Bottichen, durch eingeleiteten Dampf, zum Sieden erhitzt, das Reismehl nach und nach eingeschüttet und 12 Stunden gekocht. Nach hinreichendem Kochen wurde die saure Zuckerflüssigkeit in Bottiche abgelassen, darin mit kohlensaurem Kalk fast neutralisirt, hierauf abgekühlt und in die Gährbottiche gebracht. Die Gährung wurde durch die gährende Masse selbst fortgepflanzt, sie war sogenannte continuirliche Gährung. Aus einem Bottiche mit gährender Meische liess man mittelst eines Hebers ungefähr  $\frac{1}{8}$  des Inhalts in den mit neutralisirter Zuckerflüssigkeit zu füllenden Bottich überfliessen. Die Gährung war eine äusserst stürmische, der Inhalt der Gährbottiche schien zu kochen, die Temperatur war natürlich sehr hoch. Der Verlust der Schlempe als Futtermaterial macht das Verfahren verwerflich. In der fraglichen Fabrik war die Schlempe (*vinasse*) die grösste Last; nachdem untersagt worden war, sie in einen Graben fliessen zu lassen, wurde sie in grossen in die Erde gegrabenen ausgemauerten Behältern ge-

sammelt, wo ich sie in höchst stinkender Fäulniss befindlich und rings umher die Luft verpestend, antraf.

**Aus Hülsenfrüchten.** Bohnen, Erbsen, Linsen, obgleich stärkehaltige Substanzen, sind kein lohnendes Material für die Gewinnung von Alkohol. Der Gehalt an Stärkmehl, 30 bis 40 Proc. betragend, steht in keinem günstigen Verhältnisse zu ihrem Preise. Sie können übrigens wie Getreide verarbeitet werden.

**Aus Kastanien.** Die Kastanien (Rosskastanien) enthalten eine sehr beträchtliche Menge von Stärkmehl, sind aber nicht in hinreichender Menge zu erhalten, um zur fabrikmässigen Bereitung von Alkohol benutzt werden zu können. Ein bitterer Stoff macht ausserdem die Schlempe dem Vieh unangenehm. Die getrockneten Kastanien werden gemahlen, dabei ist für Entfernung der braunen Schale und der darunter liegenden Haut Sorge zu tragen, weil diese durch den Gehalt an Gerbstoff die zuckerbildende Wirkung des Diastas beeinträchtigen, ja ganz hemmen.

**Aus Kartoffeln.** Die Kartoffeln sind zur Zeit bei uns das lohnendste also geeignetste Material zur Gewinnung von Alkohol. Der daraus erhaltene Branntwein hat nur geringen Werth, weil das Kartoffelfuselöl sehr widrig ist.

Die Zellen der Kartoffeln strotzen von Saft, in welchem Stärkekörnchen liegen. Der Saft enthält Eiweiss, Salze und sogenannte extractive Stoffe (siehe den Art. *Solanum*). Die Verschiedenheit, welche die zahlreichen Spielarten der Kartoffeln zeigen oder welche eine und dieselbe Art nach Bodenbeschaffenheit, Düngung und Witterung der Jahre zeigt, ist vorzugsweise in der verschiedenen Menge der vorhandenen Stärkekörnchen begründet (mehlige Kartoffeln, wässerige Kartoffeln).

Für die Spiritusfabrikation sind begreiflich die stärkereichsten Kartoffeln die besten. Man nimmt den Durchschnittsgehalt an Stärkmehl zu 20 oder 21 Proc. an.

Die süsse gährungsfähige Meische wird aus den Kartoffeln stets mit Malz dargestellt, weil der Anwendung von Schwefelsäure der Ausfall an Futter entgegensteht (Seite 131). Die Abweichungen zwischen dem Verfahren der Verarbeitung der Kartoffeln und dem Verfahren zur Verarbeitung des Getreides beruhen lediglich auf der Verschiedenheit der vorbereitenden Arbeiten, die zum Zwecke haben, die Kartoffeln in eine Masse zu verwandeln, auf welche das Diastas des Malzes gehörig zu wirken vermag.

Die Kartoffeln können in Scheiben geschnitten, diese getrocknet und zermahlen werden. Das feine Schrot ist dann wie Getreideschrot mit Malz zu meischen. Oder die Kartoffeln können durch die Reibmaschine von Thierry in Brei verwandelt werden, der dann dem Meischprocesse unterworfen wird. Oder endlich können sie gekocht und hierauf durch geeignete Vorrichtungen zerquetscht werden. Die zerquetschte Masse wird dann gemeischt.

Der erste Weg ist umständlich und kostspielig, deshalb für die Praxis nicht brauchbar. Der zweite Weg verdient mehr Beachtung als ihm bislang zu Theil geworden; der dritte Weg ist der, welcher allein in den Brennereien betreten wird. Der Aufwand an Heizmaterial, welchen das Kochen erfordert, kommt nicht in Betracht, weil durch die heisse Kartoffelmasse die Meischtemperatur erzielt wird.



Die Kartoffeln sind in der Regel durch anhängende Erde so verunreinigt, dass sie gewaschen werden müssen. Man bedient sich dazu in allen grösseren Brennereien der Waschmaschine von Champonnois, welche in den Rübenzuckerfabriken zum Waschen der Rüben dient.

Das Kochen der Kartoffeln geschieht allgemein durch Wasserdampf in einem aufrechtstehenden Fasse, dem Kartoffeldampffasse.

Man erkennt das Gahrsein der Kartoffeln mittelst eines eisernen Stabes, den man durch eine Oeffnung über dem Roste oder Siebboden des Fasses in die Kartoffeln stösst. Lässt sich der Stab leicht einstossen, zeigen sich die Kartoffeln hier völlig weich, so sind sie im ganzen Fasse weich, denn sie werden, wegen des geringen specifischen Gewichts des Wasserdampfes, oben im Fasse früher gahr als unten. Man schliesst dann den Dampfahn so weit, dass nur noch eine kleine Menge Dampf in das Fass tritt, um die Temperatur während des Zerquetschens der Kartoffeln, das nun sogleich ausgeführt werden muss, hinreichend hoch zu erhalten. Fasst man den anatomischen Bau und den chemischen Bestand der Kartoffeln ins Auge, so ergeben sich die Veränderungen, welche sie beim Kochen erleiden, sehr leicht. Die Kartoffeln enthalten, wie früher gesagt, eine eiweisshaltige Flüssigkeit (Saft), worin Stärkekörnchen liegen. Bei dem Kochen zerplatzen die Stärkekörnchen, die innere Substanz derselben saugt den flüssigen Inhalt der Zellen auf, die mehr oder weniger zerstört werden, und bildet damit eine ziemlich feste Masse; zugleich gerinnt das Eiweiss und bindet ebenfalls Wasser. Die rohe Kartoffel verhält sich zu der gekochten, wie das rohe Ei zu dem hart gekochten Ei. Rohe Kartoffeln enthalten flüssiges Wasser, sie geben zerrieben einen ziemlich flüssigen Brei, in den gekochten Kartoffeln ist das Wasser so aufgesogen, dass sie beim Zerdrücken eine trockene Masse bilden. Die mehr oder weniger mehligte Beschaffenheit der Kartoffeln hängt von dem Verhältnisse des Wassers zum Stärkmehl ab; je mehr Stärkmehl, je weniger Wasser vorhanden, desto mehlig sind die Kartoffeln, desto weniger feucht erscheinen sie nach dem Kochen.

Zum Zerquetschen der gekochten Kartoffeln dienen glatte Quetschwalzen, jetzt fast allgemein von Gusseisen, hohl gegossen, früher häufig von Stein, ja selbst von Holz. Damit die Walzen die Kartoffeln gut fassen, müssen sie einen beträchtlichen Durchmesser haben, bis 2 Fuss.

Die zerriebenen Kartoffeln werden sogleich in den Meischbottich geworfen, in welchem sich das Malzschrot mit Wasser eingeteigt befindet.

Die heisse Kartoffelmasse erhöht nach und nach die Temperatur des eingeteigten Malzes und nach beendetem Eintragen muss die Temperatur 62° bis 65° C. betragen. Die Menge und die Temperatur des Einteigwassers müssen danach passend gewählt werden und die Schnelligkeit des Zerquetschens der Kartoffeln ist danach abzumessen. Nach beendetem Meischen bleibt die Meische 2 bis 3 Stunden stehen, damit die Zuckerbildung gehörig erfolge.

In allen grösseren Brennereien wird jetzt das Meischen mittelst eines im Meischbottiche befindlichen Rührwerkes ausgeführt <sup>1)</sup>. Der Meischbottich ist dann tief und rund, und die Quetschmaschine erhält

<sup>1)</sup> S. Otto's landwirthschaftl. Gew. 5. Aufl. S. 364, Braunsch. 1860.

ihren Platz auf dem Bottiche, so dass die zerquetschte Kartoffelmasse unmittelbar in den Bottich fällt.

Da die zerquetschten Kartoffeln unmittelbar in das eingeteigte Malz fallen, so kommen sie sehr heiss in dasselbe, was berücksichtigt werden muss, damit sich die Temperatur der Meische nicht über 65° C. erhöhe. Uebrigens bleibt Alles ungeändert; man bringt etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde vor dem Gahrwerden der Kartoffeln das Einteigwasser in den Meischbottich, 8 bis 9 Liter auf 100 Pfd. Kartoffeln, lässt das Rührwerk angehen und schüttet nach und nach das Malzschrot oder zerquetschte Malz ein. Dann schreitet man zum Zermahlen der Kartoffeln. Man kann diese Operation einigemal auf einige Minuten unterbrechen, damit Verflüssigung der Meische erfolge und zu bedeutende Temperaturerhöhung vermieden werde. Unter Umständen kann es nöthig sein, kaltes Wasser zur Abkühlung zuzugeben; besser ist es aber stets, das Einteigwasser in solcher Menge und von solcher Temperatur anzuwenden, dass ungebührliche Erhöhung der Temperatur der Meische nicht eintritt. Die Meische bleibt auch hier, bei bedecktem Bottiche, 2 bis 3 Stunden stehen.

Das beschriebene einfache Meischverfahren erleidet in manchen Brennereien Abänderungen.

Mag man nun nach der einen oder anderen Weise gemeischt haben, immer muss die Meische eine gleichartige möglichst klumpenfreie süsse Masse darstellen. Beschaffenheit der Kartoffeln und Stellung der Quetschwalzen haben darauf grossen Einfluss. Das Fortschreiten der Zuckerbildung giebt sich durch die bekannten Erscheinungen kund; die Meische wird durchscheinender, dünner, süsser.

Es ist nicht zu leugnen, dass die jetzt üblichen Quetschwalzen zum Zermahlen der gekochten Kartoffeln immer noch recht unvollkommene Zerkleinerungsapparate sind. Zerdrücken auch die Walzen, bei richtiger Stellung, Kartoffeln von sehr mehligter Beschaffenheit so, dass die Masse locker pulverig erscheint, so zerkleinern sie doch Kartoffeln, welche schließig oder speckig und durch Erkalten etwas zäh geworden sind, nicht in erforderlicher Weise. Es bilden sich dann leicht zusammengequetschte Massen, die beim Meischen nicht zergehen und auf welche das Diastas nicht wirken kann. Man hat sich deshalb vielfach bemüht, ein besseres Verfahren der Zerkleinerung der Kartoffeln an die Stelle des üblichen Verfahrens zu setzen. Man hat z. B. durchlöchernte Walzen, oder aus starkem Drahtgeflecht bestehende angewendet.

Am sichersten wird vollständige Zerkleinerung der gekochten Kartoffeln dadurch erreicht, dass man die mechanische Wirkung einer Quetschvorrichtung durch die chemische Wirkung des Diastas unterstützt und für Trennung des verflüssigten Antheils der Meische von dem noch nicht verflüssigten sorgt. Ein zur Erreichung des Zweckes sehr geeigneter einfacher Apparat ist von Siemens <sup>1)</sup> construirt.

Die fertige Kartoffelmeische wird auf die Kühle gebracht, dann zugekühlt und in die Gärbottiche gelassen. Es gilt für diese Operationen, was darüber bei der Getreidemeische gesagt wurde (Seite 126); doch ist hier das Verhältniss der trockenen Substanz zum Wasser anders zu berechnen. Der Wassergehalt der Kartoffeln beträgt im All-

<sup>1)</sup> S. Otto's landwirthschaftl. Gew. 5. Aufl. S. 374, Braunschw. 1860.

gemeinen 70 bis 75 Proc., es bleiben also für Trockensubstanz 30 bis 25 Proc. Würde man zum Meischen und Zukühlen auf 100 Pfd. Kartoffeln 400 Pfd. Wasser nehmen, so hätte man in dem Gärbottiche auf 25 bis 30 Pfund Trockensubstanz 475 bis 470 Pfd. Wasser, also das Verhältniss 1:19 oder 1:15,6. Man muss also nur die Trockensubstanz in Rechnung bringen und den Wassergehalt der Kartoffeln dem Meischwasser und Zukühlwasser zurechnen. Für das anzuwendende Malz wird die Menge des Wassers besonders berechnet.

Bei der Berechnung des Volumens der Meische setzt man das Volumen der Trockensubstanz der Kartoffeln und des Malzes gleich  $\frac{3}{4}$  des Volumens des gleichen Gewichts Wassers. Es ist klar, dass das Volumen, welches die Kartoffelmeische bei gleichem Verhältnisse der Trockensubstanz zum Wasser einnimmt, etwas verschieden sein muss, nach dem grösseren oder geringeren Gehalte der Kartoffeln an Trockensubstanz und nach dem grösseren oder geringeren Zusatze von Malzschrot.

Für den mittleren Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz (28 Proc.) und für einen Zusatz von 5 Proc. trockenem Malze ergibt die folgende Tabelle das Volumen, den Raum.

100 Pfd. Kartoffeln und 5 Pfd. Malzschrot nehmen bei einem Verhältnisse der trockenen Substanz zum Wasser wie:

1:7, 1:6 $\frac{1}{2}$ , 1:6, 1:5 $\frac{1}{2}$ , 1:5, 1:4 $\frac{1}{2}$ , 1:4, 1:3 $\frac{1}{2}$ , 1:3,  
den Raum ein von

128	119	111	103	94,5	84	78	70	61,8	Liter.
-----	-----	-----	-----	------	----	----	----	------	--------

Wird Grünmalz anstatt trockenem Malze angewendet, so darf natürlich auch dieses nicht als Trockensubstanz gerechnet werden, sondern man hat die entsprechende Menge trockenes Malz in Rechnung zu bringen. 1 Pfd. Grünmalz entspricht 0,6 Pfd. trockenem Malze. Für 5 Pfd. Grünmalz werden also 3 Pfd. trockenes Malz gerechnet.

100 Pfd. Kartoffeln und 5 Pfd. Grünmalz erfüllen bei einem Verhältnisse der trockenen Substanz zum Wasser wie

1:7, 1:6 $\frac{1}{2}$ , 1:6, 1:5 $\frac{1}{2}$ , 1:5, 1:4 $\frac{1}{2}$ , 1:4, 1:3 $\frac{1}{2}$ , 1:3  
den Raum von

120	112	104,5	96,7	89	81	73,6	65,8	58	Liter.
-----	-----	-------	------	----	----	------	------	----	--------

Der Gebrauch dieser Tabellen zur Berechnung der Menge Kartoffeln für die Grösse des Gährraums ist oben Seite 127 erläutert.

In der zugekühlten Meische wird die Concentration der Meischwürze durch das Saccharometer erkannt. Die Concentration (gewöhnlich 16 bis 18 Grad) ist begreiflich verschieden nach dem Gehalte der Kartoffeln an Trockensubstanz, nach dem Verhältnisse des Malzes zu den Kartoffeln, nach der Menge Wasser oder nach der vollkommenen oder unvollkommenen Zerkleinerung der Kartoffeln. Man kann annehmen, dass 100 Pfund Meische 96,5 Pfund Meischwürze enthalten, 100 Liter Meische 97 Liter Meischwürze. In der Praxis geschieht die Ermittlung der Concentration erst nach dem Zugeben der Hefe, weil man die Saccharometer-Anzeige zur Erkennung des Grades der Vergärung benutzt.

Dass es möglich ist, Kartoffelmeischen in die Gärbottiche zu bringen, welche extractreicher sind als die Getreidemeischen, hat darin seinen Grund, dass die Kartoffeln weniger Stoffe enthalten, die beim Meischen ungelöst bleiben, und dass das Ungelöste nicht so bedeutend aufquillt. Würde bei dem Meischen das Stärkmehl bis auf die letzte



Spur gelöst, so würden 100 Pfund Kartoffeln nur etwa 2 Pfund Cellulose ungelöst hinterlassen. Das Schrotgemenge für die Getreidemeische, hinterlässt dagegen von 100 Pfund an 26 Pfund Trebern (S. 128). In der Praxis wird bei den Kartoffeln der hohe Grad von Verflüssigung nicht erreicht; es findet sich stets ungelöste Kartoffelmasse in der Meische. Um concentrirtere und doch hinreichend dünnflüssige Kartoffelmeische in die Gährbottiche zu bringen, entfernt man hie und da die ungelösten Stoffe aus der Meische durch eine Siebvorrichtung, die sogenannte Pellkufe, ein vierseitiges flaches Gefäss mit durchlöcherter Boden von Zinkblech, das man auf die Kühle stellt und durch welches man die süsse Meische aus dem Meischbottiche fliessen lässt. Bei der Anwendung der oben erwähnten Apparate zur vollständigen Zerkleinerung der Kartoffeln, ist natürlich eine solche Siebvorrichtung nicht nöthig.

Ueber das Anstellen und die Gährung der Kartoffelmeische braucht dem nichts hinzugefügt zu werden, was darüber bei der Getreidemeische gesagt worden ist (S. 129). Man benutzt fast ohne Ausnahme zum Anstellen Schrothefe, Kunsthefe, und zwar besonders die Grünmalzhefe. Die Menge dieser Hefe, welche oben S. 130 als ausreichend für 1000 Pfund Getreide oder Malz angegeben ist, reicht für 3500 bis 4000 Pfund Kartoffeln aus. Bisweilen benutzt man Kartoffelmeische bei der Bereitung der Hefe, was indess nicht so gut. Wenn Presshefe oder Bierhefe angewandt wurde, stellt man auch damit einen Theil der wärmeren Meische vor.

Die Gährung der Kartoffelmeische zeigt im Wesentlichen dieselben Erscheinungen wie die Gährung der Getreidemeische, und wie bei dieser haben Art der Hefe, Temperatur beim Anstellen, Concentration und Quantität der Meische, Gestalt der Bottiche, Temperatur des Gährlocals, Einfluss auf den Verlauf.

Kräftige Kunsthefe bringt in einer concentrirten bei etwa 18° C. angestellten Meische nach einigen Stunden eine Bewegung hervor, bei welcher die Meische auf verschiedenen Stellen emporquillt und an anderen wieder niedersinkt, worauf nach 10 bis 15 Stunden die Masse in Perioden von 8 bis 10 Minuten regelmässig steigt und fällt (Ebbe und Fluth). Sehr gewöhnlich findet man auch die wälzende Gährung. Presshefe und Bierhefe, so wie dünne Meische und höhere Temperatur des Gährlocals veranlassen, dass die Gährung schaumig ist.

Ueber den Verlauf der Gährung belehrt wieder das Saccharometer. Die Hauptgährung ist bei sogenannter viertägiger Gährung schon nach 48 Stunden beendet. Nach Balling zeigte eine Kartoffelmeischwürze, deren Concentration 16 Proc. war, nach 24 Stunden 10 Proc., nach 48 Stunden 2 Proc., nach 60 bis 66 Stunden 1 Proc. am Saccharometer. Die scheinbare Attenuation war also 15 Proc. Saccharometer-Anzeige, der Vergährungsgrad  $\frac{15}{16} = 0,937$  oder 93,7 Proc. Die Temperatur war bei der Gährung von 18° C. auf 32° C. nach 40 Stunden gestiegen. Da der Alkoholfactor für 16procentige Meischwürze 0,4267 ist (s. Bier, Untersuchung desselben, Bd. II, 1, S. 1081), so enthielt die ausgegohrene Meischwürze  $15 \cdot 0,4267 = 6,4$  Gewichtsprocente Alkohol. Da 100 Pfund Meische ungefähr 50 Liter Meische sind und 6,4 Pfund Alkohol =  $6,4 \cdot 63 = 403$  Quartprocent Alkohol, so musste 1 Liter der Meische 8 Literprocent Alkohol liefern.

Die Verarbeitung der Kartoffeln auf eine süsse Meische durch

Schwefelsäure macht es möglich, eine concentrirtere Meische in die Gährbottiche zu bringen, weil vollständigere Verflüssigung stattfindet, aber die Unbrauchbarkeit der Schlempe als Futtermaterial wiegt den dadurch erzielten Vortheil bei weitem auf. Für die Verarbeitung mit Schwefelsäure werden übrigens die Kartoffeln roh zerrieben, der Brei wird in siedendes mit Schwefelsäure ( $1\frac{1}{2}$  bis 2 Proc. der Kartoffeln) angesäuertes Wasser nach und nach eingetragen. Die fertige Meische wird vor dem Anstellen mit kohlensaurem Kalk fast neutralisirt.

Bei der Fabrikation der Kartoffelstärke bleibt neben anderen Abfällen stärkehaltige Faser (*gros son*) zurück, welche 10 bis 12 Proc. trockene Stärkesubstanz enthält und zur Gewinnung von Alkohol benutzt werden kann.

Die Zuckerbildung muss hier durch Schwefelsäure bewerkstelligt werden, in der Weise, wie es eben für die zerriebenen Kartoffeln selbst angedeutet ist.

Die Erdäpfel oder Topinambour, die Knollen von *Helianthus tuberosus*, enthalten kein gewöhnliches Stärkmehl, sondern vorzugsweise unkrystallisirbaren Zucker und Inulin, welches noch leichter als das gewöhnliche Stärkmehl durch Diastas und Säuren in Zucker übergeht. Schulz-Fleeth fand darin 80 Proc. Wasser, 16 Proc. Zucker und Inulin, 1,8 Proteinstoffe, 1,25 Proc. Cellulose.

Die gewaschenen Knollen werden gedämpft, gequetscht und mit Grünmalz, gemeischt. Das bei dem Dämpfen abfliessende Wasser muss in den Meischbottich geleitet werden, weil es sowohl Zucker als Inulin enthält. Die Meische ist braun, nicht so dick als Kartoffelmeische und schmeckt widrig süß. Da die alkoholgebenden Bestandtheile der Erdäpfel zum grössten Theile in Wasser löslich sind, sich also im Saft befinden, so hat man auch nur den Saft, der 16 bis 18 Saccharometergrade zeigt, verarbeitet.

## II. Destillation der weingahren Meische.

Der älteste einfachste Destillirapparat der Brennereien besteht nur aus einer Blase mit Helm und Kühlfass (s. unter Destillation).

Wo man mit dem Kühlwasser sparsam umgehen muss, wendet man anstatt des sonst noch immer am häufigsten vorkommenden Kühlfasses mit der Kühlschlange, rationellere Kühlapparate an, denen sämmtlich das Princip des sogenannten Röhren-Kühlapparats von Liebig zu Grunde liegt.

Die Meische wird in die Blase gebracht, so lange destillirt als das Destillat noch Alkohol enthält. Der Rückstand ist die Schlempe oder das Spühlicht.

Das Destillat, der Lutter, ist noch nicht Handelswaare; er muss durch Rectification verstärkt werden. Man destillirt davon so lange ab, dass das Destillat einen Alkoholgehalt von 45 bis 50 Volumprocenten erhält, das ist die Stärke des Branntweins. Das später kommende alkoholärmere Destillat, der Nachlauf, wird bei einer folgenden Rectification verwendet. Man nennt die Operation der Verwandlung des Lutters in Branntwein, das Weinen oder Weinmachen.

Soll die Destillation der Meische durch eingeleiteten Wasserdampf bewerkstelligt werden, so giebt man der Blase eine grössere Tiefe, damit die Meische durch den Dampfstrom vollständig aufge-

rührt werde. Hinsichtlich des Materials zu der Blase ist man bei der Dampfdestillation weit weniger gebunden, als bei der Destillation über directem Feuer, wo Blase und Helm stets von Kupfer sein müssen. Die Blase kann von Gusseisen, Holz, ja selbst aus Steinplatten zusammengefügt sein. Hölzernen Blasen giebt man gewöhnlich, um die Haltbarkeit zu erhöhen, eine Ausfütterung von dünnem Kupferblech. Fig. 9 zeigt eine für Dampfdestillation geeignete Form einer Blase aus

Fig. 9.

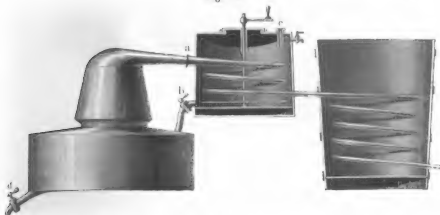


Kupfer, deren dünne Seitenwände durch hölzerne Dauben verstärkt sind. Der obere und untere Boden sind gewölbt, was die Haltbarkeit erhöht, und von der tiefsten Stelle des Bodens geht das Abflussrohr für die Schlempe aus.

Die Dampfdestillation bietet den wesentlichen Vortheil, dass sie, weil Anbrennen der Meische nicht möglich ist, die Destillation sehr dicker Meischen zulässt, welche ohne Weiteres nicht durch directes Feuer destillirt werden können. Hierzu kommt noch, dass das Arbeiten mit dem Dampfapparat viel reinlicher ist, dass die Apparate aus billigerem und schwächerem Material angefertigt werden können und demungeachtet haltbarer sind.

In den gewöhnlichen Destillirapparaten wird die Wärme, welche den aus der Blase entweichenden Dämpfen entzogen werden muss, damit sie sich zu flüssigem Destillate verdichten, auf das Kühlwasser übertragen. Es liegt nun sehr nahe, einen Theil dieser Wärme auf die Meische für die nächste Blasenfüllung zu übertragen, wodurch begreiflich Zeit und Heizmaterial erspart werden. Fig. 10 zeigt einen Apparat mit Vorwärmer. Die alkoholischen Dämpfe treten hier nicht unmittelbar

Fig. 10.



aus der Blase in die Kühlschlange des Kühlfasses, sondern sie passiren erst die kleine Schlange *a* des Vorwärmers, der gerade soviel Meische enthält, als für eine Füllung der Blase erforderlich ist, und erhitzen so diese Meische. Ist die Blase abdestillirt, die Schlempe abgelassen,

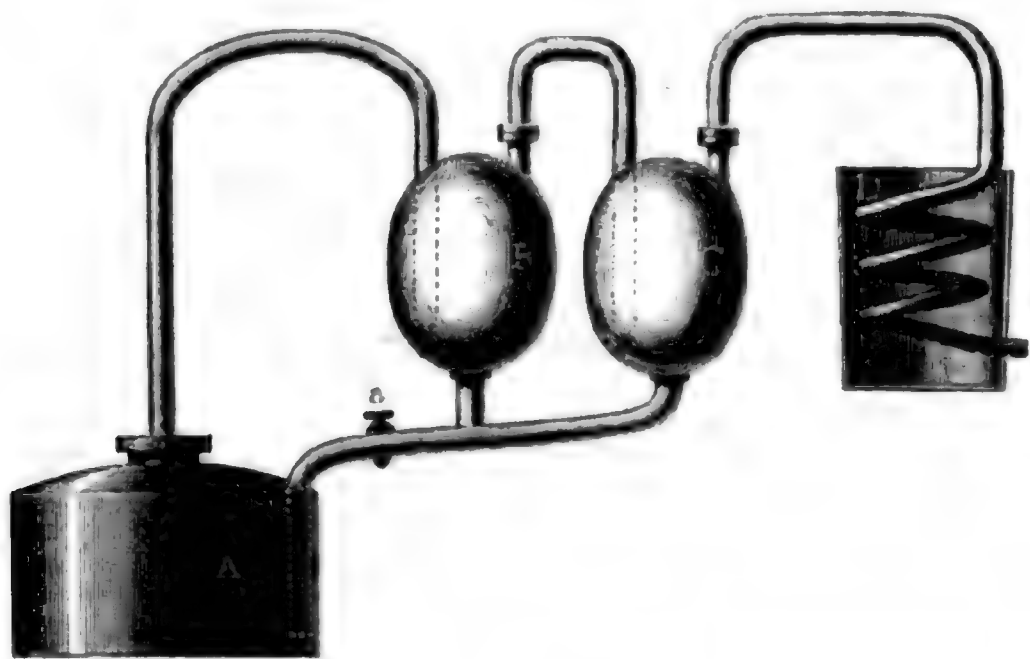


so lässt man durch das Hahnrohr *b* die heisse Meische aus dem Vorwärmer in die Blase fliessen und bringt durch die Oeffnung *c* wiederum kalte Meische aus dem Gärbottiche in den Vorwärmer. Anstatt durch eine Schlange lässt sich der vorzuwärmenden Meische die Wärme der alkoholischen Dämpfe auch in anderer Weise zuführen, wie man aus der Construction der unten abgebildeten Apparate ersehen wird.

Die Apparate mit Vorwärmer liefern begreiflich, wie die Apparate ohne diesen, Lutter. Allen Lutter-Apparaten kann man nun mit Recht den Vorwurf machen, dass sie die Erzielung von Branntwein und namentlich von Spiritus nur auf sehr kostspieligem Wege ermöglichen, weil das verdichtete und sogar abgekühlte Destillat hier wiederholt durch Erhitzen in Dampf verwandelt, und wieder abgekühlt werden muss, wozu begreiflich nicht allein ein grosser Aufwand an Zeit, sondern namentlich auch an Brennmaterial erfordert wird. Ein grosser Uebelstand liegt besonders darin, dass das anfangs alkoholreichere Destillat durch das später übergehende wasserreichere verdünnt wird.

Man hat daher verbesserte Brennapparate construirt, welche aus der Meische unmittelbar Branntwein oder Spiritus liefern. Es sind dies die Apparate mit Rectificatoren und Dephlegmatoren. Mögen auch diese Apparate noch so grosse Verschiedenheit hinsichtlich der Form und Stellung der einzelnen Theile zeigen, sie gleichen sich alle im Wesentlichen und man versteht sie alle leicht, wenn man die Principien der Rectificatoren und der Dephlegmatoren versteht. Zur Erläuterung derselben dient die folgende Fig. 11. *A* stellt eine Meischblase dar, *B* und *C* sind zwei leere Gefässe, *D* ist das Kühlfass. Der Hahn *a* ist geschlossen. Wird die Meische in *A* zum Sie-

Fig. 11.



den erhitzt, so treten natürlich die aus ihr entweichenden alkoholischen Dämpfe in das Gefäss *B*, wo sie, weil das Gefäss kalt ist, zu einer alkoholischen Flüssigkeit verdichtet werden. Die fortwährend aus der Meische nachströmenden Dämpfe erhitzen aber die in *B* verdichtete Flüssigkeit bald wieder zum Sieden, es entweichen aus *B* Dämpfe, welche in *C* treten und hier wieder anfangs verdichtet werden. Durch die Dämpfe aus *B* wird aber die Flüssigkeit in *C* ebenfalls bald wieder zum Sieden gebracht, und die aus *C* entweichenden Dämpfe gelangen jetzt in die Kühlschlange, wo sie sich zu Destillat verdichten,

Das Destillat ist nun begreiflich bedeutend alkoholreicher als es ohne das Vorhandensein der beiden Gefässe *B* und *C* sein würde, denn es hat in *B* eine erste Rectification, in *C* eine zweite Rectification stattgefunden (s. S. 111). Diese wiederholten Destillationen verursachten keinen Mehraufwand an Heizmaterial, denn sie fanden statt, ehe aus der Meische in *A* aller Alkohol verflüchtigt war. Darin liegt die Ersparniss; es wurde die latente Wärme der aus der Meischblase entweichenden Dämpfe, anstatt sie wie bei den älteren Apparaten durch Kühlwasser zu entziehen, hier benutzt, um die in *B* anfangs verdichtete Flüssigkeit nochmals zu destilliren, zu rectificiren, u. s. f.

Weil eben in *B* und *C* Rectification stattfindet, so nennt man die beiden Gefässe Rectificatoren, und diesen Namen erhält nun jeder Theil eines Destillirapparats, mag er eine Form haben, welche er wolle, in welchem eintretende alkoholische Dämpfe sich zur Flüssigkeit verdichten, in welchem aber die verdichtete Flüssigkeit durch nachströmende alkoholärmere Dämpfe wiederum erhitzt und destillirt wird.

Ist bei der Destillation der Zeitpunkt eingetreten, wo die aus *A* entweichenden Dämpfe alkoholleer sind, so muss die Destillation unterbrochen werden. Die Flüssigkeiten in *B* und *C* sind dann noch nicht alkoholleer; aber man würde den ganzen Vortheil opfern, welchen die Rectificatoren gewähren können, wollte man durch den alkoholleeren Dampf aus *A*, den Alkohol aus *B* und *C* abdestilliren. Man lässt deshalb die Schlempe aus *A* ab, füllt *A* mit frischer Meische und öffnet den Hahn *a*, damit die schwache alkoholische Flüssigkeit, welche sich in *B* und *C* befindet, das sogenannte Phlegma oder der Lutter, nach *A* zu der Meische flicse. Dann beginnt die Destillation von Neuem.

Bleibt an dem Apparate der Hahn *a*, vom Beginn der Destillation an und fortwährend offen, so kann sich natürlich in *B* und *C* keine Flüssigkeit ansammeln. Die aus der Meischblase *A* nach *B* tretenden alkoholischen Dämpfe werden hier anfangs, weil *B* kalt, vollständig verdichtet und die Flüssigkeit fliesst nach *A* zurück. Dies dauert aber nur einen Augenblick, denn *B* wird durch die Dämpfe erwärmt, die Dämpfe treten nicht mehr in einen kalten Raum, sondern in einen erwärmten. Es erfolgt dann eine Scheidung der Dämpfe in alkoholreichere Dämpfe, welche ihren Weg fortsetzen, nach *C* übertreten, und in eine alkoholärmere Flüssigkeit, welche nach *A* zurückfliesst. In *C* wiederholt sich derselbe Vorgang.

Diese Scheidung alkoholischer Dämpfe in alkoholreichere Dämpfe und alkoholärmere Flüssigkeit wird Dephlegmation oder Dephlegmirung genannt, die Theile eines Apparats, in welchem sie stattfindet, heissen Dephlegmatoren, die niedergeschlagene alkoholärmere Flüssigkeit nennt man Phlegma. Es leuchtet ein, dass die Dephlegmatoren stets eine Temperatur haben müssen, welche niedriger ist als die Temperatur der in sie eintretenden alkoholhaltigen Dämpfe, denn nur dann ist Dephlegmirung möglich. Die Dephlegmirung ist um so stärker je niedriger die Temperatur; aber diese darf begreiflich nie unter den Siedepunkt des Alkohols (79° C.) herabgebracht werden, weil sonst vollständige Verdichtung stattfindet. Fast immer wendet man erwärmtes Wasser an, um die Dephlegmatoren auf der bestimmten Temperatur zu erhalten.

Soll ein Dephlegmator seinen Zweck möglichst vollständig erfül-

len, so müssen in demselben die alkoholischen Dämpfe, zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, mit der abkühlend dephlegmirenden Fläche in Berührung kommen. Kugelförmige oder eiförmige Dephlegmatoren, wie die oben abgebildeten, können nur wenig wirken, nicht viel mehr als ein grosser Helm. Eine sehr übliche und zweckmässige Form eines Dephlegmators, des sogenannten Pistorius'schen Beckens, zeigt die Fig. 12. Die aus der Röhre *a* eintretenden alkoholischen Dämpfe

Fig. 12.

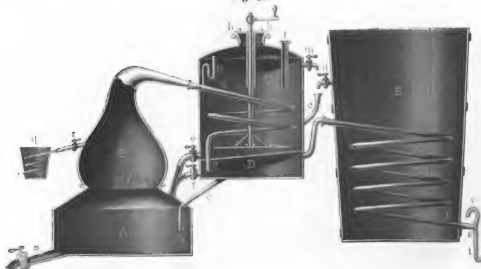


werden durch die Scheibe *bb* genöthigt sich auszubreiten und in der Richtung der Pfeile zu gehen. Die untere Fläche des Dephlegmators wird durch die Luftströmung gekühlt, die obere Fläche durch aufliessendes Wasser.

Am sichersten erfüllen die Dephlegmatoren ihren Zweck, wenn in denselben eine sehr allmälige Erniedrigung der Temperatur der Dämpfe stattfindet, woraus sich dann die Nothwendigkeit der Verlängerung des Weges für die Dämpfe von selbst herausstellt. Man benutzt deshalb für starke Dephlegmation zwei, drei, ja noch mehr Dephlegmatoren, deren Temperatur zunehmend geringer gehalten wird.

Bei der Abkühlung der Dämpfe in Dephlegmatoren wird mit dem Wasserdampfe um so mehr Alkoholdampf verdichtet, je alkoholärmer die Dämpfe sind und je stärker das Product sein soll. Deshalb ist Dephlegmation nur für schon alkoholreiche Dämpfe vortheilhaft, während Rectification sich zur Abscheidung des Alkohols aus alkoholärmeren Flüssigkeiten am besten eignet. Wenn sich daher an einem Apparate Rectificatoren und Dephlegmatoren finden, so müssen jene immer diesen vorangehen und das Phlegma fliesst dann aus den Dephlegmatoren in die Rectificatoren. Fig. 13 zeigt den Destillirapparat mit Rectificator von Dorn, der unmittelbar Branntwein giebt.

Fig. 13.





Die Dämpfe der Meische treten aus dem Helme *B* in die Schlange *g* des Vorwärmers *C*, gelangen dann bei *g* in den Rectificator *D*, wo die anfangs verdichtete Flüssigkeit bald wieder zum Sieden kommt und von wo die nun entweichenden alkoholreichen Dämpfe in die Schlange des Kühlfasses *E* geführt werden. Man destillirt, bis aller Alkohol aus der Meische verflüchtigt ist, was durch den Probehahn *r* (am Helme), der die Dämpfe in die Schlange eines kleinen Kühlfasses leitet, erkannt wird. Die Schlempe wird dann aus der Blase abgelassen; die vorgewärmte Meische des Vorwärmers kommt durch den Hahn *e* in die Blase, zugleich auch durch den Hahn *f* die Flüssigkeit, welche sich in dem Rectificator angesammelt hat.

Pistorius war in Deutschland der Erste, welcher zwei Meischblasen anstatt einer einzigen benutzte und welcher neben dem Rectifications-Principe zugleich das Dephlegmations-Princip auf zweckmässige Weise in Anwendung brachte. Fig. 14 (s. f. S.) zeigt einen Pistorius'schen Apparat neuester Construction für die Destillation mit Dampf, der unmittelbar Spiritus von 80 Proc. und darüber liefert.

*A* ist die erste Meischblase, *B* die zweite, welche so viel höher steht, dass die Meische daraus in die erste gelassen werden kann. *C'* der Vorwärmer oder Meischwärmer, *C* der darunter befindliche Rectificator. Ebenfalls ein Rectificator, gewöhnlich Niederschlagblase genannt. Neben dem Rectificator *C* und dem Vorwärmer *C'*, und etwas höher, stehen die drei Dephlegmatoren. Beide Blasen und der Vorwärmer erhalten die gehörige Füllung Meische. Durch den einströmenden Wasserdampf wird die in der Blase *A* befindliche Meische zum Sieden gebracht. Die aus dieser Blase entweichenden alkoholischen Dämpfe treten in die Meische der Blase *B*, erhitzen sie und bringen dieselbe ebenfalls zur Destillation. Die nun alkoholreicheren Dämpfe, welche diese Blase ausgiebt, gelangen in den Rectificator *F*. Sie werden hier anfangs verdichtet, aber die Flüssigkeit wird durch die nachströmenden Dämpfe sehr bald wieder siedend und giebt nun noch alkoholreichere Dämpfe aus. Diese treten in den Rectificator *C*, in welchem, wie man sieht, der Vorwärmer *C'* so eingehängt ist, dass an den Seiten ein sehr enger Raum, unten ein weiterer Raum vorhanden ist. Die eintretenden Dämpfe werden auch hier wieder anfangs verdichtet; die verdichtete alkoholische Flüssigkeit sammelt sich am Boden von *C* an; die nachströmenden Dämpfe, von einer Kappe genöthigt durch die Flüssigkeit zu gehen, bringen aber diese wieder zur Destillation. Nachdem die, nun schon sehr alkoholreichen Dämpfe den Boden und die Seitenwände des Vorwärmers umspielt haben, so die Meische vorgewärmt haben und selbst dadurch dephlegmirt sind, gelangen sie nun endlich durch das seitliche Abzugsrohr in die drei übereinander stehenden, von aufließendem Wasser gehörig gekühlten Becken, wo sie beliebig stark dephlegmirt werden können und von wo ab sie in die Kühltangente übergehen.

Die Destillation muss auch hier wieder unterbrochen werden, sobald die Meische in der ersten Blase alkoholleer geworden ist. Die Schlempe wird dann abgelassen, die siedend heisse Meische der zweiten Blase kommt in die erste Blase, die zweite Blase erhält die vorgewärmte Meische des Vorwärmers. Die Flüssigkeit (Phlegma, Lutter), welche sich in dem Rectificator *C* angesammelt hat, lässt man in den Rectificator *F* ab, in welchem sie durch eingeleiteten Wasserdampf ab-

destillirt wird. Fehlt der Rectificator *F*, die sogenannte Niederschlagsblase, wie es der häufigere Fall ist, so treten die alkoholischen Dämpfe aus der zweiten Blase unmittelbar unter die Kappe des Recti-

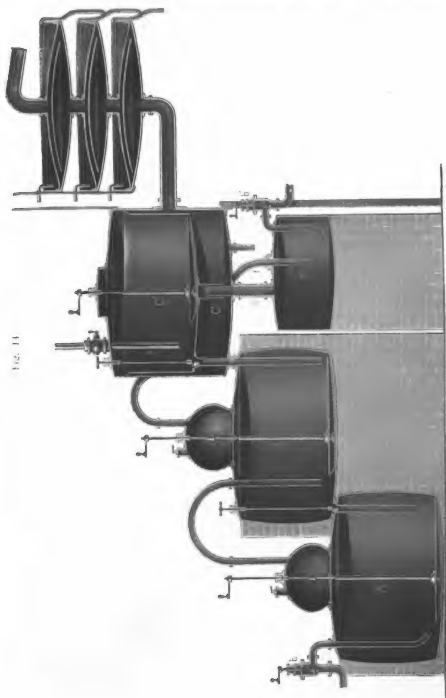


Fig. 14.

ficators *C*, und was sich in *C* an Flüssigkeit sammelt, lässt man dann nach jeder Destillation in die zweite Blase zurück <sup>1)</sup>.

Sehr verschieden von den in Deutschland gebräuchlichen Apparaten, sind die Apparate, welche in Frankreich und Belgien sehr allgemein benutzt werden. Es sind dies sogenannte continuirliche Apparate oder Colonnen, in welche die alkoholhaltige Flüssigkeit oben einfließt und unten als Schlempe abläuft. Fig. 15 (s. f. S.) zeigt eine solche Colonne, an welcher ein Theil offen dargestellt ist, um die Einrichtung im Inneren erkennen zu lassen. Die Colonne wird von einer grossen Zahl übereinander stehender Becken oder Abtheilungen (*cases*) gebildet, welche die Einrichtung von Rectificatoren haben. Die einzelnen Becken stehen nämlich durch mehrere, gewöhnlich sieben, kurze weite Röhren mit einander in Verbindung, die von glockenartigen Kappen gedeckt werden. Die Glocken zwingen die Dämpfe durch die Flüssigkeit oder Meische zu gehen. Der Stand der Flüssigkeit in den Becken wird durch sogenannte Ueberlaufröhren bedingt.

Die zu destillirende Flüssigkeit, vorgewärmt in dem Behälter *B*, fließt durch das Rohr *c* oben in die Colonne, fällt in derselben durch die Ueberlaufröhren (*o*) von einem Becken in das andere und läuft schliesslich unten durch das Rohr *e* in die Cisterne *C* ab. In das unterste leere Becken tritt, durch das Rohr *a*, der Dampf aus dem Dampfkessel, steigt in der Colonne in die Höhe, die Meische auf angegebene Weise in jedem Becken durchströmend, beladet sich dabei mehr und mehr mit Alkoholdampf und wird schliesslich oben aus der Colonne in das Kühlfass abgeleitet, nachdem man ihn zuvor durch die Schlange des Vorwärmers hat gehen lassen. Man erkennt, dass in der Colonne Flüssigkeit und Dämpfe den entgegengesetzten Weg gehen, dass die Dämpfe von unten nach oben zu reicher an Alkohol werden, die Meische von oben nach unten zu immer ärmer an Alkohol wird, und unten alkoholfrei als Schlempe ankommt. Das Rohr *e* muss tief genug in die Schlempe des Schlempebehälters eintauchen, damit durch dasselbe nicht Dampf entweichen kann. Das Rohr *d* dient zum Ablassen des in dem unteren Becken verdichteten Wassers. In den Vorwärmer tritt die Meische, welche für den Apparat, wie leicht ersichtlich, nicht dickflüssig sein darf, durch das Rohr *b* ein, und zwar wird sie meistens continuirlich eingepumpt, in dem Maasse als unten Schlempe abfließt.

Die Leistungsfähigkeit dieses continuirlichen Apparats in Bezug auf Quantität der zu destillirenden Meische ist sehr bedeutend, aber das Destillat (*flegme*) ist nicht sehr alkoholreich, sondern nur etwa 30 bis 40 Volumprocente stark. Es muss deshalb, um zur Handelswaare zu werden, noch Rectification erleiden. Dazu dienen den Destillir-Colonnen ähnliche Rectifications-Colonnen, in denen oft eine 20fache Rectification und dann noch Dephlegmation stattfindet. Die Rectification ist aber keine continuirliche, die Colonne steht deshalb auf einer Blase, welche mit dem schwachen Producte gefüllt wird und in der eine Dampfspirale zum Erhitzen des Inhalts liegt <sup>2)</sup>.

Solche Apparate liefern begreiflich nicht alles Destillat von glei-

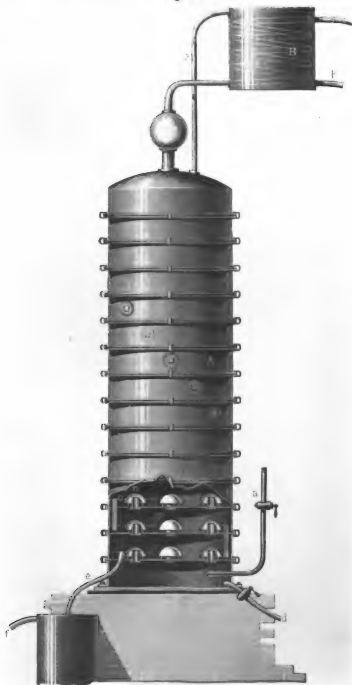
<sup>1)</sup> Man kann die einzelnen Theile des Apparates natürlich auch in anderer Weise stellen, s. Otto's landwirthschaftl. Gew. S. 431.

<sup>2)</sup> Einen Rectifications-Apparat dieser Art s. Otto's landwirthschaftliche Gewerbe S. 453.



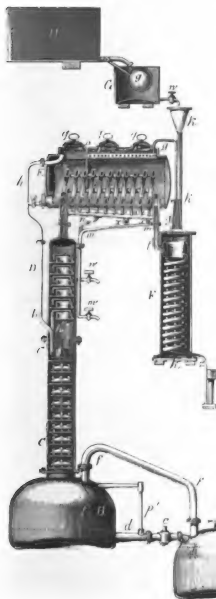
cher Stärke und auch nicht von gleicher Reinheit. Man erhält anfangs ein Product von vielleicht 90 bis 92 Proc., dann schwächeres. Ist der

Fig. 15.



Alkoholgehalt auf etwa 50 Proc. herabgekommen, so stellt man, wie schon angedeutet, den Wasserzufluss am Dephlegmator ab und destillirt bis 0. Das ganz zuerst übergehende Destillat (*la tête*) wird besonders gesammelt, es ist nicht rein, da die Dämpfe aus denen es entstanden, Colonne und Schlange reinigten. Dann kommt das ausgezeichnete und stärkste Product (*bon gout*), das spätere schwächere Product dient für gewisse Verwendungen, das letzte Product (*mauvais gout, la queue*) wird wieder mit rectificirt, eben so die *tête*.

Fig. 16.



Bei dem Apparate von Cellier-Blumenthal, der in Frankreich sehr verbreitet ist, finden sich Rectification und Destillation mit einander verbunden. Fig. 16 zeigt diesen Apparat, der, früher nur zur Destillation von Wein bestimmt, jetzt auch zur Destillation anderer gegohrener dünnflüssiger Flüssigkeiten z. B. Rübensaft, benutzt wird.

A und B sind die beiden Blasen des Apparats, B soviel höher stehend, dass der Inhalt durch c nach A abgelassen werden kann.

C unterer Theil der Colonne die Destillations-Colonne; D oberer Theil der Colonne die Rectifications-Colonne.

E Vorwärmer und zugleich Dephlegmator, eine liegende Schlange, aus deren Windungen das Verdichtete entweder in die Colonne zurück oder in das Schlangenrohr des Kühlapparats geleitet werden kann.

F Kühlapparat. G kleines Reservoir für die zu destillierende Flüssigkeit, in welchem der Stand der Flüssigkeit durch den Schwimmer g, der an dem

Abflussrohre des grossen Reservoirs *H* befestigt ist, auf gleicher Höhe erhalten wird.

Lässt man aus dem Hahne *n* die Flüssigkeit ausfliessen, so gelangt sie, durch das Trichterrohr *k* in das ganz geschlossene Kühlfass, wird dann, nachdem sich dies gefüllt hat, durch das Rohr *g* in den Vorwärmer übergetrieben, gelangt aus diesem, nachdem er sich gefüllt, durch das Rohr *h* in die Destillations-Colonne und fliesst aus dieser in die Blase *B*, aus welcher sie in die Blase *A* abgelassen wird.

Denken wir uns Kühlfass und Vorwärmer völlig, die Blase *B* zu  $\frac{1}{5}$ , die Blase *A* zu  $\frac{3}{4}$  mit der Flüssigkeit gefüllt und die Destillation begonnen, nachdem der Zufluss in die Colonne aus dem Rohre *h* unterbrochen ist durch Schliessen des Hahnes *w* am Reservoir. Die aus der Blase *A* entweichenden Dämpfe erhitzen die Flüssigkeit in der Blase zum Sieden und zur Destillation. Die Dämpfe durchstreichen die Colonne *C*, deren Einrichtung sogleich erläutert werden wird, erleiden in der Colonne *D*, die aus Rectificationsbecken besteht, Rectification und treten in die dephlegmirende Schlange des Vorwärmers. Da anfangs der Inhalt des Vorwärmers kalt ist, so findet vollständige Verdichtung der Dämpfe statt. Man lässt anfangs die Flüssigkeit aus der Schlange durch die geöffneten Hähne *nx x'* in die Colonne zurückfliessen, weil dieselbe den Apparat umspühlt.

In dem Maasse, als sich nun der Inhalt des Vorwärmers erwärmt, erfolgt unvollständige Verdichtung der Dämpfe und es beginnt Destillat aus dem Kühlrohr bei *z* abzulaufen. Die Stärke des Destillats wird durch Oeffnen oder Schliessen der Hähne *nx x'* bestimmt. Nunmehr öffnet man auch den Hahn *w* (am Reservoir), damit die vorgewärmte Flüssigkeit aus dem Vorwärmer in die Colonne *D* einfliesse, anfangs in schwächerem Strahle, dann in stärkerem. In dieser Colonne befindet sich ein System von concaven und convexen Schalen, über welche die Flüssigkeit herabrinnt, sich auf denselben ausbreitend. Während des Herabrinnens giebt die Flüssigkeit an die aus der Blase *B* aufsteigenden Dämpfe Alkohol ab, und kommt also theilweis entgeistet in die Blase *B* an.

Ist nach einiger Zeit die Blase *A* frei von Alkohol, so lässt man die Schlempe davon ab, und ersetzt das Abgelassene durch Flüssigkeit aus der Blase *B*. So geht es fort; die Destillation ist, wie gesagt, eine continuirliche.

Der Apparat kann auch zur Rectification von schwachen Destillaten (Lutter, *flegme*) benutzt werden, man lässt dann aber zweckmässig die Destillation nicht eine continuirliche sein, speist den Kühler und Vorwärmer mit Wasser und löst das Rohr *h* von der Colonne, damit das heisse Wasser weggeleitet werden könne.

### Ertrag an Alkohol aus den verschiedenen Materialien.

Der Gehalt an Zucker oder Stärkmehl, so wie die mehr oder weniger vollständige Umwandlung in Alkohol machen nicht bloss den Ertrag aus verschiedenen, sondern auch aus gleichen Substanzen wechselnd.

Wie S. 105 gesagt wurde, kann man für die Praxis genau genug annehmen, dass der Zucker bei der Gährung die Hälfte seines Gewichts Alkohol liefert: 1 Kil. Zucker,  $\frac{1}{2}$  Kil. Alkohol = 63 Literprocente



oder 55 Quartprocente Alkohol. Ist daher der Zuckergehalt eines zuckerhaltigen Materials ermittelt, so lässt sich die theoretische Ausbeute an Alkohol aus demselben angeben. Sie ist in der Praxis nahezu zu erreichen, wenn der Gährungsprocess vollständig verläuft, der Umwandlung des entstandenen Alkohols in Essigsäure vorgebeugt und Verlust bei der Destillation möglichst vermieden wird.

Weit unsicherer sind die Angaben, welche sich aus dem Gehalte eines Materials an Stärkmehl auf den daraus zu erzielenden Ertrag an Alkohol machen lassen. Nach den Formeln  $C_{12}H_{10}O_{10}$  und  $C_{12}H_{12}O_{12}$  können aus 100 Thln. Stärkmehl 111 Thle. Glucose entstehen; aber bei dem Meischprocesse erfolgt niemals vollständige Umwandlung des Stärkmehls in Glucose, es bildet sich stets zugleich Stärkgummi, von welchem man nicht mit Sicherheit weiss, wie viel es bei der Gährung zur Erzeugung von Alkohol beiträgt. Nach den Angaben der Praktiker stellt sich die Ausbeute an Alkohol aus stärkmehlhaltigen Substanzen nie höher, als sie sich berechnet, wenn man  $\frac{7}{10}$  bis  $\frac{8}{10}$  des Gehalts an Stärkmehl als Zucker in Rechnung bringt.

Die folgenden Angaben über den Ertrag an Alkohol aus den wichtigeren der verschiedenen Spiritus- und Branntwein-Materialien sind der Erfahrung im Grossen entnommen.

In England erhält man, nach La Cambre, aus 100 Kil. gutem Rohzucker, bei 5 bis 6 Tage dauernder Gährung, 3780 bis 4050 Literprocente Alkohol; in einer Brennerei Belgiens wurden, nach Merkel, bei Anwendung einer bedeutenden Menge von Schlempe und bei sehr lebhafter Gährung 4400 bis 4500 Literprocente Alkohol gewonnen. Das Destillationsproduct aus indischem Rohzucker ist sehr fein, während Rübenroh Zucker ein Product von unangenehmem Geruch liefert, wenn es nicht durch starke Rectification auf einen sehr hohen Alkohol gebracht ist.

Indische Melasse liefert, nach La Cambre, bis zu 3600 Literprocente Alkohol aus 100 Kil. Merkel erhielt in Belgien 3800 Literprocente.

Für Rübenmelasse giebt La Cambre den mittleren Ertrag zu 2500 Literprocente Alkohol pr. 100 Kil. an, Merkel zu 2750 bis 2800 Literprocente. Bei uns erzielt man von 100 Kil., incl. des Hefenschrots, 2500 bis 2750 Literprocente Alkohol, Einige wollen über 2900 Literprocente erhalten haben.

Die Ausbeute von Stärkezuckersyrup beträgt, nach La Cambre, 2400 bis 3000 Literprocente Alkohol aus 100 Kil.; die Ausbeute aus Honig 3000 bis 3400 Literprocente.

Bei der Verarbeitung der Zuckerrüben durch Dämpfen, Zerquetschen u. s. w. resultiren in kleineren Brennereien, nach Siemens, aus 100 Kil. 495 Literprocente Alkohol. In Eldena wurden, nach Trommer, 528 Literprocente erhalten; in Weyhenstephan, nach Helferrich, 526 Literprocente. Der Ertrag aus dem Gährtraume stellt sich sehr ungünstig zu 2,7 bis 3,2 Liter pr. Liter Gährtraum. — Die Verarbeitung der Rüben durch Zerreiben derselben in rohem Zustande, Verdünnung des Breies u. s. w. gab in Belgien nur etwa 2,25 Literprocente Alkohol vom Liter Gährtraum. — Wird aus dem Brei der Rüben der Saft durch Auspressen oder Schleudern gewonnen, so resultirt, wenn die Vergährung des Saftes gehörig erfolgt, nahezu die Menge Alkohol, welche sich aus dem Zucker berechnet, der in dem Saft enthalten ist, etwa

$\frac{6}{7}$  des Zuckers der Rüben. Man erhält an 500 Literprocente Alkohol aus 100 Kil. Rüben. Der Ertrag vom Gährraum ist ebenfalls recht günstig, nämlich über 6 Literprocente vom Liter. — Für die Gewinnung des Saftes aus dem Rübenbrei oder aus Rübenschnitten durch Maceration gilt im Allgemeinen dasselbe, das heisst, der Ertrag an Alkohol entspricht der Menge des Zuckers, welche in den Macerations-saft übergegangen ist. In Hohenheim wurden nach dem Macerationsverfahren von Siemens 570 Literprocente Alkohol aus 100 Kil. Rüben gewonnen, 5 Literprocente Alkohol aus dem Liter Gährraum. Das unvollkommene Macerationsverfahren von Champonnois liefert in Frankreich nur etwas mehr als 400 Literprocente Alkohol aus 100 Kil. Rüben und 3,2 Literprocente vom Liter Gährraum. — Nach dem Verfahren von Weil sollen aus 100 Kil. Rüben 460 Literprocente Alkohol erhalten werden. — Das Verfahren von Le Play soll 560 Literprocente Alkohol aus 100 Kil. Rüben geben.

Bei den Angaben über den Ertrag an Alkohol aus stärke-mehlhaltigen Materialien muss man zuvörderst beachten, dass der Ertrag an Alkohol aus dem zum Meischen (zur Zuckerbildung) und zur Hefe verwandten Gerstenmalze in den Brennereien verschieden hoch angenommen, also verschieden hoch in Abrechnung gebracht wird. Für das trockene Gerstenmalz findet man den Ertrag an Alkohol zu 25 bis 30 Literprocenten vom Kil. angegeben, was für das Grünmalz 14,5 bis 17 Literprocente ausmacht. Im Mittel wird man also 27,5 Proc. für trockenes Malz, 16 Proc. für Grünmalz rechnen dürfen. Einige lassen den höheren Ertrag für das Meischmalz gelten, während sie für das Hefenmalz nur den niederen Ertrag annehmen.

Der Ertrag aus 100 Kil. Weizen liegt zwischen 3000 bis 3500 Literprocenten; der Ertrag aus Roggen ist etwa 3000 Literprocente; der Ertrag aus Gerste schwankt von 2600 bis 2800 Literprocenten.

Die Angaben über den Ertrag aus Kartoffeln, weichen, abgesehen von anderen Ursachen, deshalb oft sehr von einander ab, weil das Gewicht der Maasseinheiten, je nachdem das Maass weiter oder enger ist und man beim Messen mehr oder weniger häuft, sehr verschieden sein kann. Man wird der Wahrheit nahe kommen, wenn man sagt, dass 100 Kil. Kartoffeln 920 bis 1030 Literprocente Alkohol geben. (1).

Spirituslampen s. Bd. IV, S. 765.

*Spirogyra quinina*, Kützing. Diese Süßwasseralge enthält 97,5 Wasser auf 2,5 trockene Substanz, welche 7,5 Proc. Stickstoff und 0,28 Asche enthält. In der Asche sind 35,8 Proc. Carbonate und Sulfate der Alkalien und Chlornatrium, 1,5 kohlensaurer Kalk, 9,3 kohlensaure Magnesia, 18,4 phosphorsaurer Kalk, 3,4 phosphorsaure Magnesia und 31,6 Kieselsäure, dann Spuren von Eisenoxyd (v. d. Mark<sup>1)</sup>).

Spirol ward auch das Phenyloxydhydrat (s. Bd. VI, S. 186) genannt, weil es aus der Spiroylsäure auf ähnliche Weise dargestellt werden kann wie das Benzol aus Benzoësäure.

Spirolschwefelsäure, syn. Phenyloxydschwefelsäure, Bd. VI, S. 186.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LI, S. 156.

**Spiroyl** nennt Löwig das in dem Spiräaöl enthaltene Radical, welches jetzt allgemein als Salicyl (s. d. Art.) bezeichnet wird, daher sind dann die salicylige Säure und die Salicylsäure spiroylige Säure (oder Spiroylwasserstoff) und Spiroylsäure.

**Spiroylamid**, **Spiroylamidsäure**, syn. **Salicylaminsäure**, Bd. VII, S. 68.

**Spiroylige Säure**, **Siproylsäure**, **Spiroylwasserstoff**, s. **Salicylige Säure**, **Salicylsäure** und **Salicylwasserstoff**.

**Spiroylimid**, **Spiroylimidamid**, syn. **Salicylimid** s. **Salhydramid**, Bd. VII, S. 65.

**Spiry**, **Spirylige Säure** und **Spirylsäure** nennt Berzelius das Salicyl, die salicylige Säure und die Salicylsäure.

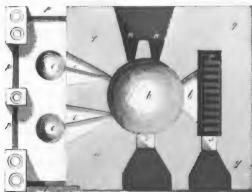
**Spitzbeutel** nennt man einen kegelförmigen Sack von Leinen, Baumwollenzeug, Filz oder dergleichen, in dessen Oeffnung ein eiserner oder hölzerner Reif eingenäht ist. Statt des Reifs kann auch ein kreisförmiges, nach oben mit gleich weit von einander entfernten eisernen Spitzen versehenes Tenakel gebraucht werden, auf dem man den Spitzbeutel befestigt. Zum Aufhängen desselben dienen drei oder vier starke Schnüre, die nach oben durch einen Knoten vereinigt sind; oder man hängt den Spitzbeutel mit seinem Reif in einen passenden hölzernen Bock.

Der Spitzbeutel dient zum Abfiltriren und Auswaschen von Niederschlägen, z. B. der Schwefelblumen, so wie auch zum Klären von Flüssigkeiten, des gereinigten Honigs, ausgepresster Pflanzensäfte und dergleichen. Zu letzterem Zweck empfiehlt sich das sogenannte Taylor'sche Filter. Dies besteht aus einem weiten langen cylindrischen, oben und unten offenen Sacke von Leinen oder dichtem Baumwollenzeug, der unten regelmässig zusammengefaltet und mittelst einer starken fest angezogenen Schnur verschlossen wird. In der oberen Mündung befestigt man ebenfalls durch Umlegen einer Schnur die nicht zu enge Spitze eines Blechtrichters, dessen unterer Rand ein wenig vorspringt, um das Herabrutschen des Sackes zu verhüten. So eingerichtet wird derselbe in einen Blechcylinder von gleicher Länge gehängt. Der Trichter ist so weit, dass er mit seinem oberen Rande auf dem Cylinder liegt und von diesem sammt dem Sack getragen wird. An der Seite des Cylinders sind ein Paar Henkel angebracht, mittelst derer man den ganzen Apparat aufhängen kann. Benutzt man mehrere Filter zu gleicher Zeit, so ist es bequem, ein Brett anzuwenden, das mit der nöthigen Zahl Löcher versehen ist, in welche man die Filter hineinhängt. Das Brett ruht auf einem passenden Gestell, das über einem hinlänglich weiten Gefäss zur Aufnahme der Flüssigkeiten steht. Das zu Filtrirende wird durch den Trichter eingegossen. Die Filtration geht rasch vor sich und giebt ein klares Product, weil die Form des Filters es mit sich bringt, dass eine hohe Flüssigkeitssäule und also ein starker Druck entsteht, weil viel Fläche zum Durchfiltriren vor-

handen ist, die Unreinigkeiten sich meistens in der Spitze des Filters ansammeln, und bei heissen Flüssigkeiten endlich, weil der umgebende Cylinder die Abkühlung verlangsamt. Wp.

**Spleissherd und Spleissofen, Kupferspleissofen.** Der Spleissofen ist ein dem Principe nach mit dem Treibofen (s. Art. Abtreiben 2te Aufl. Bd. I, S. 63) übereinstimmender Flammofen; nur ist die Haube nicht zum Abnehmen eingerichtet, sondern ein festes Gewölbe. Er wird benutzt zum Garmachen des Kupfers (s. Kupfer, Gewinnung, Bd. IV, S. 703). Seine Construction erläutert beistehende Zeichnung (Fig. 17). Auf dem Herde *h*, der aus Thon gebildet, dem bisweilen etwas Sand zugemengt wird, oder aus schwerem

Fig. 17.



Gestübe geschlagen ist, wird das zum Garmachen bestimmte Kupfer durch das auf dem Rost *r* brennende, über die Feuerbrücke *b* schlagende Feuer eingeschmolzen; *o* ist die Arbeitsöffnung, *nn* zwei Formen, durch welche der erforderliche Wind zur Oxydation der fremden Beimischungen eingeblasen wird. Die heissen Gase entweichen zum grössten Theil

durch die Oeffnungen *ll* und begeben sich von dort unter den Rauchmantel, welcher über dem Ofen steht und dessen vorderer Theil von den Säulen *pp* getragen wird. Durch dieselben Oeffnungen *ll* lässt man auch das garmachte Kupfer in die Spleissherde *ee* ablaufen, wo dasselbe gespleisst wird. Es besteht dies darin, dass sobald die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers in den halbkugelförmigen Vertiefungen *ee* etwas erkaltet ist, Wasser mit Vorsicht darauf gesprengt wird, wodurch die Oberfläche vollends erstarrt und als feste Scheibe mit einer Gabel abgehoben, in Scheiben gerissen werden kann. Das gespleusste Kupfer, die Scheiben, nennt man Rosettenkupfer. *s* ist das Schürloch, *qq* das Gemäuer des Ofens. r.

**Splintkohle** ist als Name einer Varietät der Schwarzkohle mit Unrecht im Gebrauch, weil der englische Name *Splint-coal* soviel als Splitterkohle mit der deutsch als Blätterkohle bezeichneten Kohle übereinstimmt (s. unter Steinkohle).

**Spodumen, Triphan, prismatischer Triphan-Spath, Spodumène, Triphane, Zéolite de Suède.** Die Zusammensetzung wird nach den übereinstimmendsten Analysen durch die Formel  $3 \text{LiO} \cdot 2 \text{SiO}_3 + 4 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3)$  ausgedrückt, wobei zum Theil etwas Natron, Kali, Kalk, Eisen u. s. w. vorkommen. Er krystallisirt klinorhombisch, ist isomorph mit Augit, namentlich mit Diopsid, und bildet zuweilen grosse Krystalle, gewöhnlich kommt er jedoch nur derb, in individua-



lisirten Massen, in krystallinisch-stängligen, stänglig-blättrigen bis schaligen Aggregaten vor. Vollkommen spaltbar parallel den Querflächen, deutlich parallel den Flächen des Prisma  $\alpha P = 87^\circ 30'$ ; Bruch uneben bis splittrig. Blassgrün ins Grünlichweisse und Grünlichgraue übergehend, zuweilen auch gelblich, glasartig glänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig, durchscheinend bis an den Kanten; Strichpulver weiss; Härte = 6,5 bis 7,0; spröde; specif. Gewicht = 3,1 bis 3,2. Vor dem Löthrohre sich aufblähend, schmilzt der Spodumen leicht zu einem klaren farblosen Glase, die Flamme vorübergehend roth färbend; lebhafter beim Zusammenschmelzen mit Flussspath und zweifach-schwefelsaurem Kali. Mit Phosphorsalz geschmolzen, giebt er ein Kiesel-skelet. In Säuren ist er unlöslich. Analysirt wurde der Spodumen von Utö in Södermannland in Schweden von Arfvedson<sup>1)</sup>, von Stromeyer<sup>2)</sup>, von Regnault<sup>3)</sup>, von Hagen<sup>4)</sup> und von Rammelsberg<sup>5)</sup>, der von Norwich in Massachusetts in Nord-Amerika von G. J. Brush<sup>6)</sup>, von demselben und J. L. Smith<sup>7)</sup>, der von Sterling ebendasselbst von C. Rammelsberg<sup>8)</sup>, von J. L. Smith und Brush<sup>9)</sup> und der von Sterzing in Tirol von C. Rammelsberg<sup>10)</sup>. K.

Spongia, s. Schwamm, Badeschwamm, Bd. VII, S. 383.

Spongin<sup>11)</sup> nennt Städeler die fadenförmige Gewebesubstanz des Badeschwammes, die in vielen Beziehungen mit dem Fibroin übereinstimmt, allein in einigen wesentlichen Punkten davon abweicht; während nämlich das Fibroin der Seide bei der Zersetzung durch Schwefelsäure Leucin und eine reichliche Menge (etwa 5 Proc.) Tyrosin liefert, erhält man bei gleicher Behandlung des Spongins keine Spur von Tyrosin, sondern Leucin und Glycin, und es schliesst sich dadurch das Spongin den leimgebenden Stoffen in derselben Weise an, wie das Fibroin dem Schleim- und dem Horngewebe. Demungeachtet aber giebt das Spongin, nach Städeler's Versuchen, beim Kochen mit Wasser keinen Leim. In verdünnter Natronlauge ist es in der Kälte wenig, in der Wärme dagegen leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon beim gelinden Erhitzen rasch auf, wobei schwach bräunliche Färbung eintritt. Concentrirte Salz- und Salpetersäure lösen es ebenfalls beim Kochen, und in beiden Fällen erhält man farblose Lösungen.

Städeler stellte das Spongin dar, indem er in kleine Stücke zerschnittenen Badeschwamm mit verdünnter Salzsäure und hierauf mit 5procentiger kalter Natronlauge erschöpfte, vollständig auswusch und trocknete (vgl. d. Art. Schwämme Bd. VII, S. 383). G.-B.

Spratzen nennt man das schwammartige Auftreiben des unter freiem Luftzutritt geschmolzenen Silbers beim Erstarren durch Entweichen des absorbirten Sauerstoffs (s. Silber Bd. VII, S. 893), wobei

<sup>1)</sup> Berzel. Afhandl. i. Fisik T. VI, p. 165. — <sup>2)</sup> Dessen Unters. Bd. I, S. 487. — <sup>3)</sup> Annal. d. min. 3. Ser. 1839, S. 380. — <sup>4)</sup> Dessen Dissert. de comp. Petal. e. Spodum. 1839, u. Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 371. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 546. — <sup>6)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 721. — <sup>7)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XVI, p. 371. — <sup>8)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 144. — <sup>9)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XVI, p. 371. — <sup>10)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 546.

<sup>11)</sup> Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 12 u. ff.

häufig Silber in feinen Kugeln umhergeschleudert wird. Eine ähnliche Erscheinung zeigt das Kupfer beim Garmachen (s. Art. Kupfer Bd. IV, S. 690 u. 709).

Sprengen s. Glassprengen Bd. III, S. 597.

**Spreng Eisen.** Um Glas in einer bestimmten Richtung mit einem Sprung zu versehen, es auf diese Weise zu zerschneiden, wendet man bei der Glasfabrikation häufig glühend gemachte Eisen, Spreng-eisen an (s. Art. Glas Bd. III, S. 555). In den Laboratorien findet man auch nicht selten eiserne mit einem langen eisernen Stiel versehene Ringe, welche man glühend macht und über die konischen Hälse von Retorten und Kolben schiebt, damit eine kreisförmige Stelle stark erhitzt, wodurch der Hals meist schon von selbst hier abspringt. Geschieht dies nicht, so kann man oft durch Berühren der erhitzten Stelle mit einem nassen Finger, in dem Augenblick wo man den aufgeschobenen glühenden Eisenring zurückzieht, nachhelfen (s. Art. Glassprengen Bd. III, S. 597). V.

**Sprengkohlen.** Dieselben werden aus derselben Masse wie Räucherkerzen angefertigt und dienen dazu, um Glas zu sprengen, d. h. durch Hervorbringung von Rissen in beliebiger Richtung Glasgefässe zu zerschneiden (s. Art. Glassprengen Bd. III, S. 598). Nach Gahn's Vorschrift stellt man dieselben dar, indem man  $2\frac{1}{2}$  Loth arabisches Gummi in 4 Loth Wasser löst, so dass eine Lösung erhalten wird, welche dasselbe Volumen wie 6 Loth Wasser einnimmt. Man macht ausserdem eine Lösung von 1 Loth Traganthgummi in 8 Loth kochendem Wasser und vermischt diese mit einander. Dann rührt man sorgfältig die Lösungen von  $\frac{1}{2}$  Loth *Storax calamita* in  $1\frac{2}{3}$  Loth Alkohol von 0,83 specif. Gewicht und von  $\frac{1}{2}$  Loth Benzoë in  $\frac{4}{5}$  Loth Alkohol hinzu, und stösst damit 6 bis 7 Loth durch ein feines Seidensieb gesiebte Holzkohle von weichem Holz zu einer weichen Pillenmasse an. Je feiner das Kohlenpulver und je länger und kräftiger die Masse gestossen wird, ohne dabei einzutrocknen, desto besser werden die Sprengkohlen, indem dann nicht leicht der glühende Theil beim Gebrauche abbricht. Man formt die Masse zu Stengelchen von etwa 20 Centim. Länge und der Dicke mittelstarker Bleifedern etwa  $\frac{1}{2}$  Centim., und lässt sie bei sehr gelinder Wärme völlig austrocknen. Man zündet dieselben an und bläst darauf, wodurch sich bald eine glühende Spitze bildet.

Nach einer Vorschrift von Bohus<sup>1)</sup> soll eine gute Sprengkohle erhalten werden, wenn man 16 Thle. gepulverte Buchenkohle mit 1 Thl. gepulvertem Bleizucker sorgfältig mischt und mit so viel Traganthschleim als erforderlich zu einer Masse anstösst, welche sich leicht zu Stengelchen ausrollen lässt. V.

**Spreustein, Bergmannit,** ist Natrolith, welcher verworren fasrige Aggregate von fleischrother, ziegelrother, röthlich weisser, röthlich oder gelblich grauer Farbe bildet und im Zirkonsyenit von Laurvig, Friedrichswärn, Stavern und Brevig vorkommt. Diese Aggregate sind ihrer äussern Gestalt nach zu urtheilen Pseudokrystalle, nur sind über

<sup>1)</sup> Oest. Zeitschr. f. Pharm.; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 466.

die Art des Minerals, dessen Krystalle durch chemische Veränderung in Natrolith übergegangen sind, die Meinungen getheilt. R. Blum und A. Krantz <sup>1)</sup> hatten zuerst angegeben, dass die Krystalle ursprünglich dem Nephelin angehörten, welcher noch als solcher an zum Theil umgewandelten Krystallen zu sehen sei. Scheerer <sup>2)</sup> dagegen fand, dass die Gestalten der Pseudokrystalle nicht hexagonale sondern klinorhombische sind, und weil die Gestalten die ursprüngliche Species nicht bestimmen liessen, so nahm er an, dass hier eine sogenannte Paramorphose (Bd. VI, S. 68) vorliege. Die ursprünglichen Krystalle wären der Substanz nach auch Natrolith gewesen, nur hätte dieser Natrolith eine andere Krystallform gehabt, später wäre eine Umlagerung der kleinsten Theilchen eingetreten, die Substanz dieselbe geblieben, und so eine Paramorphose gebildet worden, wie sie der Schwefel nachweisen lässt. Der Hauptunterschied hierbei ist der, dass man bei dem Schwefel die Sache weiss, bei dem Natrolith beliebig die Existenz eines anders krystallisirenden Natrolith annimmt.

H. Dauber <sup>3)</sup> dagegen sprach sich dafür aus, dass die Spreusteinkrystalle von Brevig in Norwegen Pseudomorphosen nach Orthoklas sind, während Scheerer <sup>4)</sup> seine frühere Ansicht durch die Verschiedenheit der Gestalten zu bestätigen suchte. Später erklärte R. Blum <sup>5)</sup> dass der Spreustein nicht allein pseudomorph nach Nephelin vorkommt, sondern auch nach Oligoklas. Carius analysirte nämlich einen noch unveränderten Kern in den Spreusteinkrystallen und fand die Zusammensetzung des Oligoklas. Dieser Deutung widersprach Dauber <sup>6)</sup> aufs Neue und sucht die Analyse dadurch zu entkräften, dass das Sauerstoffverhältniss nicht ganz genau dem Oligoklas entspreche und glaubt, dass es möglich sei, einen Natron-Orthoklas daraus zu machen, was jedoch ebenso willkürlich ist, wie die Voraussetzung eines Natrolith in anderer Krystallgestalt. Wir sehen hieraus, dass der Spreustein (Natrolith) pseudomorph nach Krystallen ist, welche sich specifisch nicht feststellen liessen, durch die Analyse aber sich als Oligoklas erwiesen haben.

K.

Springgurke oder Eselsgurke, die Frucht von *Momordica Elaterium* s. *Elaterium* u. *Elaterin*.

Springkörneröl, *Oleum Euphorbiae Lathyris*. Dieses Samenöl ist dem Crotonöl ähnlich, doch dünnflüssiger und blassgelb, und weniger scharf als dieses. Es wirkt wie Crotonöl schon in kleinen Dosen (4 bis 8 Tropfen) purgirend.

Sprit, die gewöhnliche Bezeichnung im Handel für den stärkeren Weingeist von 88° bis 90° Tr. s. S. 102.

Spritzflasche. Diese Apparate dienen in der Regel, um an den Wänden von Filtern hängende Niederschläge in der Spitze zu sammeln und auszuwaschen oder um die letzten Reste von Niederschlägen aus den Fällungsgefässen herauszuspülen. Die einfachste

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 316. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. LXXXIX, S. 26. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 251. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. XCIII, S. 95. — <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. CV, S. 133. — <sup>6)</sup> Ebendas. Bd. CVI, S. 501.

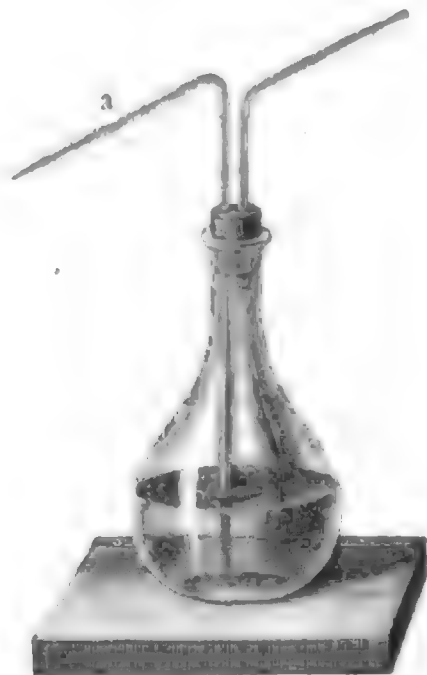


Form zeigt Fig. 18. Auf ein gewöhnliches Glas oder Kolben wird ein gut passender Stöpsel gesetzt, der durchbohrt ist und ein eben hindurchreichendes Stückchen Glasrohr trägt, was an seinem aus dem Kork hervorstehenden etwa 2 Zoll langen Ende zu einer Spitze ausgezogen

Fig. 18.



Fig. 19.



und abgeschnitten worden ist. Die scharfen Ränder werden durch Erhitzen geschmolzen und die Oeffnung zu geeigneter Dimension verringert. Man füllt die Flasche nur halb mit Wasser und bläst mit dem Munde in das Röhrchen. Die Luft wird dadurch comprimirt, und dreht man nun rasch die Flasche um, so treibt dieselbe einen Theil des Wassers mit einer gewissen Heftigkeit als feinen Strahl aus der Oeffnung. Der Uebelstand ist nicht zu vermeiden, dass der Strahl sofort beginnt, wie man die Flasche vom Munde entfernt. Man bespritzt daher sich selbst und die Umgebung, bevor man den Strahl auf das Filter zu richten vermag. Deshalb hat man eine zweite Art von Spritzflaschen in Gebrauch gezogen (Fig. 19), deren Kork zwei Röhren trägt. Die eine, *a*, reicht bis auf den Boden der Flasche und ist an dem abwärts gebogenen Ende zu einer konischen Spitze mit feiner Oeffnung mit abgeschmolzenen Rändern ausgezogen, die andere mit aufwärts gebogenem Ende geht nur eben durch den Kork. Comprimirt man die Luft in der Flasche durch Einblasen in diese Röhre, so erhält man einen Strahl aus *a*, dessen Schnelligkeit man ganz in seiner Gewalt hat, und der anfängt und aufhört, wenn man es wünscht. Die Unbequemlichkeit ist nur, dass man mit dem Munde stets allen Bewegungen folgen und sich über das Filter neigen muss. Mohr hat deshalb empfohlen, eine 2 Fuss lange dünne Kautschukröhre an das Einblaserohr zu stecken, und das andere Ende mit einem kleinen Mundstück von Bein oder Horn zu versehen. Solche Flaschen eignen sich auch besonders, um sich darin des kochenden Wassers zu bedienen. Man versieht sie alsdann mit einem Griff, wie Fig. 20 zeigt, oder man umwickelt den Hals mit sehr dickem Bindfaden doppelt, um die heisse Flasche anfassen zu können. Dreht man die Flasche um, so läuft ein dicker Wasserstrahl aus der Einblaseröhre, während Luft durch die spitze Spritzröhre in die Flasche tritt.

Bequemer als alle diese Vorrichtungen sind die jetzt käuflichen etwa  $\frac{3}{4}$  Pfd. Wasser fassenden Ballons von starkem, vulcanisirtem Kaut-



schuk, wie Fig. 21. zeigt. Man drückt die Luft aus und steckt die Glas-

Fig. 20.



Fig. 21.



spitze in Wasser. Sofort dehnt sich der Ballon aus und saugt sich voll Wasser. Als Wasserbehälter wählt man ein grosses Glas mit weiter Oeffnung und setzt den Ballon, wenn man ihn gebraucht hat, jedes Mal darauf, bevor man den Druck wesentlich vermindert. Er saugt sich dann sofort wieder voll und ist stets zum Gebrauch gefüllt. Durch stärkeren oder minder starken Druck

der Hand, mit der man den Ballon fasst, ist man befähigt, dem Strahl jede beliebige Schnelligkeit zu ertheilen, und ermüdet dabei nicht die Mundmuskeln wie bei der oben gezeichneten. Der stets auf der Oeffnung des Glases stehende Ballon verhindert das Einfallen von Staub, und die weite Oeffnung des Glases erleichtert das Eingiessen des destillirten Wassers aus grossen Flaschen. Wenn man heisses Wasser benutzen will, so sind diese Kautschukballons ebenfalls brauchbar. Man kann damit das Wasser aus den gewöhnlichen, zum Erhitzen des Wassers benutzten Kesseln aufsaugen. Leider sind viele zu stark mit Schwefel vermengt. In diesem Fall pflegen dieselben durch öfteres Füllen mit heissem Wasser brüchig zu werden, sind dieselben dagegen gut präparirt, so vertragen sie auch diesen Gebrauch unbeschadet. Meistens sind die Ballons mit einem Holzstöpsel verschlossen, der ein eingeschraubtes Rohr von Bein trägt. Es ist nicht unzweckmässig, diese Vorrichtung sitzen zu lassen und nur ein kleines spitz ausgezogenes Glasrohr mit Hülfe eines Kautschukröhrchens vorzusetzen, welches so lang ist, dass es fast bis an den Boden des Standglases reicht. V.

Sprödglanzerz, Sprödglasserz, syn. Polybasit u. Stephanit.

Sprotten. Eine kleine Härringsart (*Clupea sprattus*, engl. *Sprats*, franz. *Esprots*, ital. *Sardino*), die auch an den Küsten von Sussex, Kent und Essex in grosser Menge vorkommt, hat man dort zur Darstellung von künstlichem Dünger benutzt. Die gestampften und getrockneten Fische enthielten in 100 Thln.: 64 Wasser, 19 Fett und 1,94 Stickstoff, entsprechend 12,3 Proc. eiweissartigen Stoffen; sie hinterliessen 2,1 Proc. Asche. Diese bestand nach den Untersuchungen von Way <sup>1)</sup> aus:

Kali . . . . .	17,2	bis	21,9
Natron . . . . .	1,2	„	—
Kalk . . . . .	23,6	„	27,2
Magnesia . . . . .	3,0	„	3,4
Eisenoxyd . . . . .	0,3	„	0,6
Schwefelsäure . . . .	Spur	„	1,4
Kieselsäure . . . . .	Spur	„	0,3
Phosphorsäure . . . .	43,5	„	40,5
Chlorkalium . . . . .	—	„	2,3
Chlorantimon . . . . .	11,2	„	2,3

<sup>1)</sup> Journ. Roy. Agr. Soc. of Engl. T. X, pars 2; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 658.

Sprudelstein s. unter Arragonit, 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 1, S. 203.

Spuren. Spurschmelzen, Concentrationschmelzen. Bei der Gewinnung von Kupfer aus Kupferkiesen wird der zuerst erhaltene noch arme Stein nach mehrmaligem Rösten einem Concentrationschmelzen oder „Spuren“ unterworfen, um durch Verschlackung und Verflüchtigung von fremden Metallen, namentlich von Blei, Antimon, Arsen u. s. w., einen reicheren Stein, den „Spurstein“ zu erhalten.

**Squalus maximus.** Die Leber des Sonnenfisches oder Pferdehaies enthält reichlich 80 Proc. Oel, das im frischen Zustande schwach gelblich ist, von unangenehmen Fischgeruch, von 0,87 specif. Gewicht; es bleibt auch unter 0° C. flüssig. Das rohe Oel enthält 82,8 Kohlenstoff, 12,9 Wasserstoff und 4,3 Sauerstoff, es enthält ziemlich viel Jod; reine Oelsäure liess sich nicht aus dem Oel darstellen. Es kommt unter dem Siedepunkt des Quecksilbers zum Kochen, wobei unter Entwicklung eines starken Acroleingeruchs ein klares gelbes Oel überdestillirt, die Bildung von Brenzölsäure konnte hierbei nicht nachgewiesen werden (Ronalds<sup>1)</sup>. Fe.

Stabeisen, weiches Eisen, s. unter Eisen.

**Stachelbeeren.** Die Früchte von *Ribes Grossularia* L. Die bekannten meist behaarten Früchte sind von John, Bérard, zuletzt am vollständigsten im Laboratorium von Fresenius untersucht. Scheele<sup>2)</sup> hatte die Gegenwart von Aepfelsäure, John<sup>3)</sup> und Chodnew<sup>4)</sup> die von Citronsäure darin nachgewiesen. Bérard giebt als Bestandtheile der Früchte an:

	unreife	reife
Harziges Blattgrün . . . . .	0,03	—
Zucker . . . . .	0,52	6,24
Gummi . . . . .	1,36	0,78
Eiweiss . . . . .	1,07	0,86
Aepfelsäure . . . . .	1,80	3,41
Citronsäure . . . . .	0,12	0,31
Kalk . . . . .	0,24	0,29
Pflanzenfaser und Kerne. . . . .	8,45	8,01
Wasser . . . . .	86,41	81,10

Fresenius<sup>5)</sup> liess vier Sorten Stachelbeeren von den Jahren 1854 und 1855 untersuchen, nämlich *a* grosse und *b* kleine rothe rauhhaarige Früchte, *c* mittelgrosse gelbe wenig behaarte und *d* grosse glatte rothe Stachelbeeren. Es wurde gefunden:

<sup>1)</sup> Chem. Gaz. 1852, p. 420; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 478.

<sup>2)</sup> Crell's chem. Annal. 1785, Bd. II, S. 291. — <sup>3)</sup> Chem. Unters. Bd. IV, S. 34. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. T. LIII, S. 283. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 222.

	a	b		c		d
	1854	1854	1855	1854	1855	1855
Zucker . . . . .	8,06	6,03	8,24	6,38	7,51	6,48
Freie Säure . . . . .	1,36	1,57	1,59	1,08	1,33	1,66
Eiweisssubstanzen . . . . .	0,44	0,44	0,36	0,58	0,37	0,30
Farbstoff, Gummi, Pektinsoffe, Fette, gebundene organische Säuren . . . . .	0,97	0,51	0,52	2,11	2,11	0,84
Aschenbestandtheile der löslichen Substanzen . . . . .	0,82	0,45	0,50	0,20	0,27	0,55
Kerne . . . . .	2,48	2,44	2,53	3,38	2,08	2,80
Schalen und Cellulose . . . . .	0,51			0,44		
Pektose . . . . .	0,29	0,51	1,43	0,31	0,95	0,39
Aschenbestandtheile der unlöslichen Substanzen . . . . .	0,14	0,07	0,25	0,10	0,17	0,13
Oder im Ganzen:						
Lösliche Bestandtheile . . . . .	11,15	8,95	11,21	10,35	11,60	9,85
Unlösliche Bestandtheile . . . . .	3,29	2,96	3,96	4,13	3,04	3,19
Wasser . . . . .	85,56	88,09	84,83	85,52	85,36	86,96

Der Zucker ist Krümel- und Fruchtzucker; die freie Säure ist als Aepfelsäurehydrat berechnet. Die Aschenbestandtheile des unlöslichen Rückstandes dürfen selbstverständlich nicht mit addirt werden, weil sie schon im Gewicht dieser Bestandtheile enthalten sind.

Die Asche der Stachelbeeren enthält nach Th. Richardson<sup>1)</sup> in 100 Thln.:

Kali. . . . .	38,6	Kieselsäure . . . . .	2,6
Natron. . . . .	9,3	Phosphorsäure. . . . .	15,6
Kalk . . . . .	12,2	Phosphorsaures Eisen-	
Magnesia . . . . .	5,8	oxyd . . . . .	8,6
Schwefelsäure . . . . .	5,9	Chlornatrium . . . . .	1,2 Fe.

Stachelschweinstein, Trivialname der Quarzkry-  
stalle, welche nadelförmige Krystalle des Pyrrhosiderit eingewachsen  
enthalten, die zum Theil noch aus den Quarzkrystallen herausragen.

Stängelkalk ist stänglig abgesonderter Kalk.

Stängelkobalt wurde der stänglig abgesonderte Smaltit  
genannt, wogegen der Safflorit in gleicher Weise und vermöge seiner  
rhombischen Krystallisation noch öfter so vorkommen kann, ohne dass  
jedoch bei dem Ausdruck Stängelkobalt auf den Unterschied der beiden  
gleich zusammengesetzten Species Rücksicht genommen wurde. K

Stärke s. Stärkmehl.

Stärkegummi s. Dextrin.

Stärkeschwefelsäure s. Stärkmehlschwefel-  
säure.

Stärkesyrup, Stärkezucker s. unter Trauben-  
zucker.

<sup>1)</sup> Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII. Tabelle.

Stärkmehl, Stärke, Amidon<sup>1)</sup>, Amylum. Franz. *fécule*; engl. *amylaceous matter*, *starch*. Ein zu den sogenannten Kohlehydraten gehörender indifferenten Körper. Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$ . Das Stärkmehl gehört zu den verbreitetsten organischen Stoffen des Pflanzenreichs und findet sich fast in allen Pflanzen, aber nicht überall zu jeder Zeit. Es ist vorzugsweise Product der Parenchymzellen, findet sich jedoch auch in den Markstrahlzellen, desgleichen im Holzparenchym, und in einigen Bastzellen (bei den Euphorbiaceen). Eine Pflanze die zu keiner Zeit und in keinem Theile Stärkmehl bildet, wäre nach den Untersuchungen von Schacht *Monotropa Hypopitys*. Auch bei den Pilzen wurde Stärkmehl noch nicht mit Sicherheit gefunden. Das Stärkmehl wird, wie dies aus zahlreichen Beobachtungen der Pflanzenphysiologen hervorgeht, von den Pflanzen zu einer gewissen Zeit erzeugt, um von ihnen zu einer anderen Zeit wieder verbraucht zu werden. Der Baum speichert im Herbst in seiner Rinde und in den Markstrahlen seines jungen Holzes Stärkmehl auf, das im Frühjahr dem Cambium das Material zur Zellenbildung liefert. Der Chemismus dieser Umwandlung ist zwar nichts weniger wie aufgeklärt, und namentlich der Uebergang des Amylums in Cellulose keineswegs bewiesen, allein Payen hat auf das Bestimmteste nachgewiesen, dass das Amylum unter gewissen Bedingungen des Lebens gänzlich verschwindet, und zwar nach seiner Ansicht, indem es in Dextrin und Zucker übergeht, ein Vorgang, der sein Analogon in der Veränderung findet, welche die Kartoffeln beim Erfrieren erleiden, wo ihr Amylum ganz in Zucker verwandelt wird. Wie Fritzsche gezeigt hat, erscheinen auch während der Keimperiode der Kartoffeln ihre Stärkmehlkörnchen mehr und mehr angefressen, bis sie zuletzt ganz verschwinden. Auch die Stärke des unreifen Kernobstes verschwindet zur Zeit der Reife. Es ist ferner bemerkenswerth, dass man in den Zwiebeln, deren Schuppen sehr reich an Amy-

<sup>1)</sup> Literatur: Schacht, Lehrb. d. Anat. u. Phys. Bd. I, S. 55. — Mulder, Vers. einer allgem. phys. Chem. Bd. I, S. 214. — Payen, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIII, p. 73 u. T. LVI, p. 337; Annal. d. sc. nat. 1838, Août 69. — Fritzsche, Pogg. Annal. Bd. XXXII, S. 157. — Krocke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 212. — Moleschott, Physiol. der Nahrungsmittel Zahlenbel. S. 173. 2. Aufl. — Schleiden, Grundzüge etc. 3. Aufl. Bd. I, S. 187. — Unger, Grundz. d. Anat. S. 31. — Nägeli, Zeitschr., Heft 3. S. 182. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. Bd. VI, S. 376. — Jessen, Pogg. Annal. Bd. CVI, S. 497. — H. Reinsch, N. Jahrb. d. Pharm. Bd. III, S. 65. — Delffs, N. Jahrb. Pharm. Bd. XIII, S. 1. — Böttger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 94. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 308. — Niépee de St. Victor u. Corvisart, Annal. d. Chem. Bd. CXIII, S. 112. — Gélis, Compt. rend. T. XLV, p. 590 u. 988. — Erdmann u. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 466. — Schulze, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 178. — Béchamp, Compt. rend. T. XLII, p. 1210, u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 366. — Puscher, Dingler's polyt. Journ. Bd. CLV, S. 391. — Scharling, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 262. — Mége-Mouriès, Compt. rend. T. XLVIII, p. 431; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLV, S. 310; Derselbe, Compt. rend. Marc. 1860, T. X, p. 467. — Benutzung der Centrifugalkraft beim Entwässern der Stärke; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLV, S. 237. — Anthon, Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 691; Chem. Centralbl. 1859, S. 920; — Scheven, Chem. Centralbl. 1857, S. 888. — H. Schwarz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 54. — Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 106. — Mayet, Journ. de Pharm. [3.] T. XI, S. 81; Chem. Centralbl. 1847, S. 393. — J. Wolf, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 86. — Eine vollständige Zusammensetzung der älteren Literatur über das Stärkmehl findet sich in Poggen-dorfs Annal. Bd. XXXVII, S. 114, bei Payen a. a. O. u. bei Cop, Dissertatio. continens quaedam de Amylo. Dordraci 1841.



lum sind, wenig oder gar nichts mehr davon findet, wenn sie dem Lichte ausgesetzt waren. Dies erklärt, warum in den Pflanzentheilen über der Erde sich weit weniger Stärke findet, als in den Wurzeln, Knollen u. s. w., und dass ihr Vorkommen in den Stengeln der Pflanzen sich besonders auf das Mark derselben beschränkt. So findet man bei den Cactusarten die Körner um so grösser, je weiter man in das Innere der Blätter eindringt (Payen). Nach de Candolle nimmt die Quantität der Stärke in den Kartoffeln bis zum Zeitpunkt ihrer Reife fast ebenso zu, wie sie nach dieser Zeit abnimmt. Im August gaben 160 Pfd. Kartoffeln 10 Pfd. Stärke, im September 14,5 Pfd., im October 14,75 Pfd., im November 17 Pfd. Dieser Gehalt blieb während des Januars und Februars constant, nahm ab im März, und war im Mai bis auf 10 Pfd. herabgesunken. Junge Pflanzentheile, die Spitzen der Wurzelfasern und die jungen Sprösslinge enthalten, nach Payen, kein Amylum, sondern Cellulose und Albuminate. Das Amylum entsteht also erst, nachdem die Theile, worin es sich ablagert, eine gewisse Entwicklung erreicht haben, und wenn die aufgenommenen Nahrungsstoffe zur Bildung der ersten nothwendigen Bestandtheile nicht sämmtlich verbraucht werden. Indem das gebildete Stärkmehl im Vegetationsprocesse wieder verschwindet, wird es, nach Payen, in Dextrin und Zucker verwandelt, und aus diesen Producten soll sich unter dem Einfluss der stickstoffhaltigen Substanz (des Protoplasmas und des Zellkerns) Cellulose, die als Membran vom Protoplasma ausgeschieden wird, bilden. Umgekehrt soll bei den Flechten unter bestimmten Verhältnissen (im Fruchtlager) durch den Vegetationsprocess aus der Cellulose Stärke gebildet werden. Doch entbehren alle diese Angaben eines stricten Beweises, wenn gleich dafür angeführt werden kann, dass Pasteur in neuester Zeit eine theilweise Umwandlung des Zuckers in Cellulose bei der geistigen Gährung beobachtet hat.

Besonders reich an Stärkmehl sind die Wurzeln von *Bryonia alba*, von *Rheum*, *Daucus Carota*, *Althaea*, *Glycyrrhiza*, *Iris* u. s. w., ferner die Knollen der Kartoffeln, der Bataten (*Convolvulus batatas* und *edulis*), von *Helianthus tuberosus*, *Jatropha Manihot*, *Arum maculatum* u. a.; die Zwiebeln der Lilien, Tulpen und anderen Liliaceen, das Mark der Palmen und der Samen der Leguminosen: der Bohnen, Erbsen und Linsen, der Cerealien: des Weizens, Roggens, der Gerste, des Hafers, des Mais, der Hirse und des Reis; die Früchte der Eichen, die Kastanien, die Lichenes.

Nachstehende Tabelle von Krocker, nach seinen Untersuchungen entworfen, giebt eine Uebersicht des Stärkmehlgehaltes der als Nahrungsmittel und in technischer Beziehung wichtigeren Pflanzentheile. In 100 Thln. wasserfreier Substanz sind enthalten:

	Stärke		Stärke
Reine Stärke aus Bohnen . . . . .	99,96	Gerstenmehl . . . . .	64,4
Weizenmehl Nro. I. . . . .	65,7	Gerste . . . . .	38,3
„ „ II. . . . .	67,2	Jerusalem-Gerste . . . . .	42,3
„ „ III. . . . .	57,4	Buchweizenmehl . . . . .	65,0
Talaveraweizen . . . . .	56,4	Buchweizen . . . . .	44,1
Whittingtonweizen . . . . .	52,5	Maismehl . . . . .	77,7
Sandomierzweizen . . . . .	53,3	Mais . . . . .	66,3
Roggenmehl Nro. I. . . . .	60,9	Einkorn . . . . .	54,8
„ „ II. . . . .	54,6	Reis . . . . .	86,2
„ „ III. . . . .	57,4	Bohnen . . . . .	37,1
Staudenroggen . . . . .	45,1	Erbsen . . . . .	38,8
Schilfroggen . . . . .	47,4	Linsen . . . . .	39,8
Rispenhafer . . . . .	37,4	luftrockene Kartoffeln . .	16,1 bis 23,20
Kamtschatkahafer . . . . .	39,8		

Der Stärkmehlgehalt der Kartoffeln in obiger Tabelle erscheint deshalb so gering, weil sie lufttrocken zur Bestimmung verwendet wurden, aber in diesem Zustande noch 68,9 bis 76,8 Procent Wasser enthielten. Die Angaben über den Stärkmehlgehalt der anderen Substanzen beziehen sich auf bei 100 C. getrocknete Versuchsobjecte.

Eine Uebersicht der pflanzlichen Nahrungsmittel nach dem aufsteigenden Gehalt an Stärkmehl hat ferner Moleschott in seiner Physiologie der Nahrungsmittel gegeben.

In 100 Thln. der nachfolgenden Substanzen sind enthalten:

	Stärke		Stärke
Wurzel von <i>Polypodium vulgare</i> . . . . .	2,1	Samen von <i>Chenopodium quinoa</i> . . . . .	88,7
Ausgeschwitzter Saft von <i>Eucalyptus</i> arten . . . . .	4,2	Roggenbrod . . . . .	39,9
Bataten . . . . .	13,0	Linsen . . . . .	40,0
Kartoffeln . . . . .	15,4	Weizenkleie . . . . .	40,2
Kastanien . . . . .	15,5	Buchweizen . . . . .	45,6
Yams . . . . .	16,3	Gerste . . . . .	48,2
Wurzeln von <i>Lathyrus tuberosus</i> . . . . .	16,8	Saubohnen . . . . .	50,0
„ „ <i>Maranta arundinacea</i> . . . . .	17,8	Hafer . . . . .	50,3
„ „ <i>Jatropha</i> . . . . .	20,4	Roggen . . . . .	55,5
„ des essbaren <i>Cyperngrases</i> . . . . .	27,0	Weizen . . . . .	56,8
Erbsen . . . . .	31,6	Mais . . . . .	63,7
Weizenbrod . . . . .	33,4	Weizenmehl . . . . .	64,4
Schminkbohnen . . . . .	35,3	Bananenmehl . . . . .	66,9
Eicheln . . . . .	35,5	Reis . . . . .	82,3

Das Stärkmehlkörnchen ist ein organisirter Körper, nur selten erscheint es formlos; so nach Schleiden in der Sarsaparille, im Wurzelstock von *Carex arenaria*, und im Samen von *Cardamomum minus*. Gewöhnlich aber bildet es weisse glänzende Körner: die Stärkmehlkörner, die von Schleiden genau und erschöpfend beschrieben sind. Er unterscheidet einfache und zusammengesetzte Körner. Die einfachen sind entweder rundlich (sehr allgemein verbreitet), flachgedrückt linsenförmig (im Albumen von *Triticum*, *Hordeum*, *Secale*), oder platte Scheiben (im Rhizom der Zingiberaceen), oder es sind endlich stabförmige Körperchen (im Milchsaft einiger Euphorbaceen). Die zusammengesetzten sind solche mit deutlicher Centralhöhle (in der Zwiebel von *Colchicum*, in der Wurzel von *Anatherum Iwarancusae*, im Rhizom von *Arum maculatum*), und solche ohne deutliche Centralhöhle (in den Knollen von *Aponogeton*, in der Wurzel von *Bryonia*). Die Stärkmehlkörner sind aus Schichten zusammengesetzt, die aber nicht bei allen gleich deutlich sichtbar sind; in den meisten Fällen bemerkt man ausserdem einen centralen oder excentrischen Kern, welcher hohl zu sein scheint (Schleiden's Centralhöhle). Sie sind farblos und durchsichtig, brechen das Licht stark, und zeigen bei Anwendung eines Nicol'schen Prismas ein schönes Farbenkreuz. Liegt die Centralhöhle in der Mitte der Stärkmehlkörner, so fällt der Kreuzungspunkt der beiden Arme des Kreuzes gleichfalls in die Mitte, liegt sie dagegen excentrisch, wie bei dem Stärkmehl der Kartoffel, so trifft der Kreuzungspunkt wiederum mit der Centralhöhle zusammen. Man kann deshalb durch den Polarisationsapparat des Mikroskopes, wenn Schichten und Centralhöhle undeutlich sind, deren Lage erfahren. Das Kreuz entsteht hier wie überall, wenn ein Körper aus Schichten besteht, und diese um einen Mittelpunkt angeordnet sind. Jodlösung, und noch sicherer Chlorzink-Jodlösung, färbt die Stärkekörner unter dem Mikroskop violett bis blan; lässt man letztere längere

Zeit in der Kälte einwirken, oder erwärmt man das Objectglas, so quillt das Stärkmehlkorn, sich höher färbend, von aussen her auf, und eine Schicht löst sich nach der anderen; man erkennt auf diese Weise selbst bei Stärkmehlarten, die sonst keine Schichtung zeigen, deutliche Schichten. Durch die Untersuchungen von Schleiden und von Mohl wird es wahrscheinlich, dass die inneren Schichten der Stärkmehlkörner wasserreicher seien, als die äusseren, übrigens zeigen sämmtliche Schichten keine anderen chemischen Verschiedenheiten als die durch verschiedene Dichtigkeit bedingt sind. — Die ältere Ansicht von Levenhoeck und Raspail, wonach die Stärkmehlkörner aus einer unlöslichen Membran, die einen löslichen Inhalt einschliesse, bestehen sollten, ist durch die neueren Untersuchungen wenigstens für eine Phase ihrer Entwicklung wieder wahrscheinlich geworden. Wenn man Stärkmehlkörner der Kartoffel unter dem Mikroskope vorsichtig in Wasser erwärmt, so dehnt sich das Korn von seiner Centralhöhle aus allmählig aus, es wächst zusehends, indem die Höhle immer weiter, und die sie umgebende Hülle immer zarter wird, wobei gleichzeitig die Schichten mehr und mehr undeutlich werden; zuletzt erhält man eine grosse Blase. Ueber die Art des Wachsens sind die Pflanzenphysiologen nicht einig; während Schleiden und Unger annehmen, dass das Wachsen durch Bildung neuer Schichten an der Aussenseite stattfinde, soll nach Nägeli das Stärkmehlkorn *primitiv* nur aus einer Membran und einem flüssigen Inhalte bestehen, und würden sich die concentrischen Schichten, den Verdickungsschichten der Pflanzenzelle ähnlich, durch Ablagerung von innenher bilden. Die Discussionen hierüber sind bei den angeführten Autoren und bei Schacht nachzulesen. Jedenfalls lässt die Schichtenbildung des Stärkmehlkorns auf eine periodische Stoffabscheidung schliessen. Die Bildung neuer Stärkmehlkörner scheint in der unmittelbaren Nähe des Protoplasmas zu erfolgen; deshalb findet man die jungen Stärkmehlkörner fast überall entweder im Umkreis der Zelle, oder noch häufiger in der unmittelbaren Nähe des Zellkerns, z. B. in den jungen Parenchymzellen der Kartoffelknolle.

Die Stärkmehlkörner sind von sehr verschiedener Grösse, und auch in demselben Organe derselben Pflanze an Grösse sehr ungleich. Doch hat Payen nachstehende Tabelle über den Längsdurchmesser der Stärkekörner verschiedener Pflanzen entworfen, die sich auf Tausendstel von Millimetern bezieht:

Rohan-Kartoffeln (grosse Varietäten) . . . . .	0,185	Millim.
<i>Menispermum palmatum</i> . . . . .	0,180	„
<i>Rhizome</i> von <i>Canna gigantea</i> . . . . .	0,175	„
„ „ „ <i>discolor</i> . . . . .	0,150	„
„ „ <i>Maranta arundinacea</i> . . . . .	0,140	„
Verschiedene Varietäten von Kartoffeln . . . . .	0,140	„
Lilienzwiebel . . . . .	0,115	„
Knollen von <i>Oxalis crenata</i> . . . . .	0,100	„
Stamm von einem grossen <i>Echinocactus erinaceus</i> . . . . .	0,075	„
Sago (importirt) . . . . .	0,070	„
Grosse Bohnen . . . . .	0,075	„
Linzen . . . . .	0,067	„
Schminkbohnen . . . . .	0,063	„
Erbsen . . . . .	0,050	„
Weizen . . . . .	0,050	„
Sago (nicht verändert) . . . . .	0,045	„
Hyacinthenzwiebel . . . . .	0,045	„
Batatenknollen . . . . .	0,045	„



Knollen von <i>Orchis latifolia</i> und <i>bifolia</i> . . . . .	0,045	Millim.
Mais . . . . .	0,030	"
Sorghum (rother) . . . . .	0,030	"
Stamm von <i>Cactus peruvianus</i> . . . . .	0,030	"
Samen von <i>Najas major</i> . . . . .	0,030	"
Stamm von <i>Cactus pereskia grandiflora</i> . . . . .	0,022	"
Samen von <i>Aponogetum distachyum</i> . . . . .	0,022	"
Stamm von <i>Ginkgo biloba</i> . . . . .	0,022	"
Stamm von <i>Cactus brasiliensis</i> . . . . .	0,020	"
Frucht von <i>Panicum italicum</i> . . . . .	0,016	"
Halbentwickelte Samen von <i>Najas major</i> . . . . .	0,016	"
Pollen von <i>Globba nutans</i> . . . . .	0,015	"
Stamm von <i>Echinocactus erinaceus</i> . . . . .	0,012	"
Pollen von <i>Ruppia maritima</i> . . . . .	0,011	"
Stamm von <i>Opuntia tuna</i> und <i>Ficus indica</i> . . . . .	0,010	"
Stamm von <i>Opuntia curassavica</i> . . . . .	0,010	"
Hirse ( <i>Panicum miliaceum</i> ) . . . . .	0,010	"
Stamm von <i>Cactus (Mamillaria discolor)</i> . . . . .	0,008	"
Rinde von <i>Aglaanthus glandulosa</i> . . . . .	0,008	"
Stamm von <i>Cactus serpentinus</i> . . . . .	0,007	"
Panais-Wurzel . . . . .	0,007	"
Pollen von <i>Najas major</i> . . . . .	0,007	"
Stamm von <i>Cactus monstruosus</i> . . . . .	0,006	"
Samen der Runkelrübe . . . . .	0,004	"
Samen von <i>Chenopodium quinoa</i> . . . . .	0,002	"

Im Durchschnitt sind demnach die Stärkmehlkörner der Kartoffel die grössten, und die von *Chenopodium quinoa* die kleinsten.

Die vollständig getrocknete Stärke hat nach der Analyse verschiedener Chemiker, von Gay-Lussac und Thénard, Brunner, Berzelius, Payen und Mulder, die Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$ ; die lufttrockene Stärke enthält noch 18 Proc. oder 4 Aeq. Wasser, von dem die Hälfte im Vacuum über Schwefelsäure fortgeht.

Die Stärke vollkommen gereinigt stellt sich dem unbewaffneten Auge als ein weisses glänzendes sich zart anfühlendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver dar, welches geruch- und geschmacklos ist, an der Luft unverändert bleibt, und ein spezifisches Gewicht von 1,53 besitzt. Mit kaltem Wasser übergossen, suspendirt es sich, und ist darin wie in Alkohol und Aether unlöslich. Gegen die absolute Unlöslichkeit sind übrigens in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten Beobachtungen angeführt worden, so von Jessen, Reinsch und Delffs, wonach zerriebene Stärke an kaltes Wasser einen Bestandtheil abtrete, der ähnlich der Stärke selbst durch Jod blau gefärbt wird, und dem Delffs den Namen Amylogen giebt, allein jedenfalls ist, wie aus obigen Beobachtungen hervorgeht, die Menge des Gelösten ausserordentlich gering, und sind die Versuche von H. Reinsch, aus denen er folgert, dass die Stärke fertig gebildeten Zucker und Gummi (Dextrin) enthalte, nicht beweisend, da er die Stärke mehrere Stunden lang mit Wasser in einer Reibschale zerrieb, und sie hierauf 12 Stunden lang einer Temperatur von 18°C. aussetzte. Wenn überhaupt die Stärke einen in Wasser löslichen Bestandtheil enthält, so muss er jedenfalls mit der Stärke gleiche Zusammensetzung besitzen, da sonst die Analysen eines solchen Gemenges nicht gleiche Zahlen liefern könnten.

Wird Stärke mit dem doppelten Volumen Wasser in einer Reibschale gerieben, so wird eine klebrige fadenziehende salbenartige Masse erhalten. Unter dem Mikroskop zeigt sich dann, nach den Beobachtun-



gen von Schleiden, ein grosser Theil der Körner auf sehr mannigfaltige Weise zerquetscht, zerrissen, zum Theil in kleine Flöckchen verwandelt, und die inneren dichten Schichten erscheinen herausgepresst, und stellen eine granulöse zusammenhängende Masse dar. Dieselbe wird durch Jod blau gefärbt, nachdem das Wasser ringsum vollkommen ungefärbt bleibt.

Wird Stärke mit heissem Wasser von 60° bis 70° C. zusammengebracht, so quellen die Körner auf, eine Schicht nach der anderen platzt, die ganze Masse saugt Wasser ein und bildet eine dicke schleimige Masse, bekannt unter dem Namen Kleister. Wird der Kleister unter das Mikroskop gebracht, so zeigt sich das einzelne Körnchen zu einem dicken häutigen Sacke aufgequollen, jedoch bleibt die Kleistermasse immer zusammenhängend; Jod färbt dieselbe blau. Wenn man Wasser, in welchem 1 bis 2 Proc. Stärkmehl vertheilt ist, bis zum Sieden erhitzt, so quellen die Körner dergestalt auf, dass man eine Lösung zu haben glaubt; wenn man aber sodann die Flüssigkeit gefrieren lässt, so scheidet sich das Stärkmehl als eine zusammenhängende Masse aus. Wird Kleister zum Gefrieren gebracht, so wird eine Masse erhalten, welche Papier gleicht, und sich mit Wasser in Berührung wie ein Schwamm mit Wasser füllt. Unter dem Mikroskop erscheint diese Masse als ein verfilztes Conglomerat von unendlich feinen Fasern, die durch Jod blau gefärbt werden. Mit Wasser behandelt geht sie in weisse schleimige Flocken über, und bildet mit kochendem Wasser unter keiner Bedingung mehr Kleister (Reinsch). Wird endlich der Stärkekleister mit Wasser verdünnt, und die scheinbare Auflösung verdunstet, so verliert sie in dem Verhältnisse, als sie concentrirter wird, ihre schleimige Beschaffenheit, sie wird milchig, und setzt dann eine Menge durchsichtiger Flocken ab, welche abfiltrirt werden können. Ist die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz gebracht, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einer Gallerte; diese zwischen Leinwand gepresst, lässt in dieser durchscheinende Flocken zurück, welche aber nicht mehr in dem Grade aufquellen, wie die ursprüngliche Stärke.

Alle diese Beobachtungen zeigen, dass das Verhalten der Stärke gegen kochendes und heisses Wasser ein ganz eigenthümliches ist, und die Kleisterbildung keineswegs auf einer wirklichen Lösung beruht.

An der Luft zersetzt der Kleister im feuchten Zustande sich leicht, er wird flüssig und sauer (s. S. 168), schimmelt, entwickelt Kohlensäure, und wenn die Stärke Kleber enthielt, übelriechende ammoniakalische Producte.

Ausgetrocknet hinterlässt der Kleister die Stärke als hornartige Masse. Der Sago ist so theilweis veränderte Stärke, da bei seiner Bereitung das feuchte Stärkmehl um es zu körnen erhitzt wird (s. Bd. VII, S. 54).

Eigentlich chemische Verbindungen der Stärke von festen und einigermaassen stabilen stöchiometrischen Verhältnissen sind nur wenige bekannt; es sind daher die nachstehenden Angaben, die sich zum Theil auf Körper beziehen, deren chemische Individualität mindestens zweifelhaft ist, einzig nur als Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen zu betrachten.

Jodstärke. Stärke mit freiem Jod zusammengebracht färbt sich sogleich violettblau bis blauschwarz. Es beruht hierauf bekanntlich eine der empfindlichsten Reactionen auf freies Jod, die wir besitzen.

Nach der ungleichen Menge von Jod ist das Product der Einwirkung violett, röthlich oder schwarzblau. Nach Fresenius<sup>1)</sup> hängt die Tiefe der Farbe von der niedrigen Temperatur und der Gegenwart freier Säure ab. Bringt man zu Stärke unter dem Mikroskope Jod, so färben sich die Stärkekörnchen alle gleichmässig blau. Nach Fritzsche erhält man reine Jodstärke, indem man zu Kartoffelstärkekleister soviel concentrirte Salzsäure setzt, bis Alles gelöst ist, hierauf die Lösung filtrirt, und so lange mit einer Lösung von Jod in Alkohol versetzt, als noch ein blauer Niederschlag gebildet wird, wobei man einen Ueberschuss der Jodlösung vermeiden muss, da sonst freies Jod mitgefällt würde. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit kleinen Mengen Wassers ausgewaschen, wobei nach der Entfernung der freien Salzsäure der Niederschlag anfängt sich in Wasser zu lösen, und das Filtrat blau zu färben. Ist dieser Punkt eingetreten, so unterbricht man das Auswaschen, und trocknet die Jodstärke im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure.

Böttger stellt die Jodstärke dar, indem er zu einer kochenden Jodkaliumlösung ein wenig mit kaltem Wasser angerührte Kartoffelstärke setzt; die Lösung wird filtrirt und zu dem Filtrate eine dem angewandten Jod entsprechende Menge Chlorwasser gesetzt. Die Jodstärke scheidet sich sogleich in dicken dunkelblauen Flocken aus.

Auf die eine oder die andere Weise dargestellt, ist die Jodstärke getrocknet eine gummiartige zerreibliche schwarzblaue glänzende Masse, welche in Wasser mit blauer Farbe löslich ist, und aus der Lösung durch Säuren, Salze und Weingeist vollständig niedergeschlagen wird. Wird dagegen die wässrige Lösung erhitzt, so verliert sie ihre blaue Farbe, erlangt sie aber beim Erkalten wieder, wenn die Lösung nicht bis zum Kochen erhitzt wurde. Bei fortgesetztem Erhitzen kann alles Jod vollständig ausgetrieben werden.

Da nun der Jodstärke das Jod auch durch Weingeist, Kali, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Chlor, Salpetersäure, und durch alle jene Flüssigkeiten entzogen werden kann, welche das Jod auflösen, und endlich kein Beweis vorliegt, dass die Jodstärke ihre Bestandtheile in festen Verhältnissen enthalte, so muss man der Ansicht Payen's und Liebig's, der zu Folge die Jodstärke nicht als eine wirkliche chemische Verbindung, sondern als eine mechanische Auflagerung von Jod auf Stärke zu betrachten ist, beipflichten.

**Bromstärke.** Brom färbt die Stärke pomeranzengelb. Wird, nach Fritzsche, eine Auflösung von Stärke in salzsäurehaltigem Wasser mit einer concentrirten wässrigen Bromlösung vermischt, so fällt Bromstärke zu Boden. Allein schon während des Trocknens entweicht das Brom vollständig, ja selbst schon in der Flüssigkeit, in welcher sich die Bromstärke gebildet hat, entweicht das Brom allmählig, schneller noch beim Kochen. Es kann daher die Bromstärke ebenso wenig als eine eigentliche chemische Verbindung betrachtet werden, wie die Jodstärke. Das Verhalten der Stärke gegen Brom wird aber zur Erkennung des Broms bekanntlich benutzt.

Stärke, in Wasser vertheilt, giebt mit Kalk- und Barytwasser Niederschläge, lose Verbindungen von Stärke mit Kalk oder Baryt. Der Stärke-Baryt ist ein Niederschlag, welcher nach einiger Zeit

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 184.

elastischer und zarter wird. Bald darauf löst sich derselbe jedoch wieder auf.

Stärke-Bleioxyd wird erhalten, wenn man 1 Thl. Stärke in 120 bis 150 Thln. kochendem Wasser mit ungefähr 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Thln. Ammoniak vermischt, und zu dieser Lösung eine ammoniakalische Bleizuckerlösung hinzufügt. Der erhaltene Niederschlag wird mit luftfreiem Wasser ausgewaschen und bei  $100^{\circ}$  C. getrocknet. Ueber die Zusammensetzung herrscht Unsicherheit. Payen giebt nach seinen Analysen der bei  $180^{\circ}$  C. getrockneten Verbindung die Formel  $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_9$ , während, nach Mulder, die Stärke auch in der Bleiverbindung die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$  hat (s. S. 164).

Auch über Verbindungen der Stärke mit Salzen existiren einige Angaben. Bucholz und Schiller haben gezeigt, dass Auflösungen von Stärke durch Borax coagulirt werden, wobei eine Verbindung der Stärke mit Borax gebildet werden soll. Wird die Stärkelösung zuvor mit etwas Essigsäure oder einer anderen freien Säure vermischt, so bildet sich kein Niederschlag, weil durch die freie Säure der Borax zerlegt wird; auch weinsaures Kali verhindert die Fällung. Nach Vauquelin soll eine kochend heisse Stärkelösung etwas phosphorsauren Kalk auflösen.

Hier ist endlich auch noch eines Productes aus Stärke und Berlinerblau bestehend Erwähnung zu thun, welches im Handel als eine schwarzblaue Farbe vorkommt. Es wird erhalten, wenn die Stärke in einem Eisenoxydsalze gleichwie beim Färben eines Zeuges gebeizt und hierauf in eine Lösung von Kaliumeisencyanür gelegt wird, bis sie blau geworden ist, worauf sie gewaschen und getrocknet wird. Wird 1 Thl. Berlinerblau mit 4 Thln. Stärke und viel Wasser gekocht, so wird die Flüssigkeit, noch ehe sie aufkocht, zuerst grün, darn braun, und setzt eine Substanz ab, die von Säuren nicht blau wird. Die filtrirte Flüssigkeit dagegen lässt beim Vermischen mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau fallen, und giebt nach dem Abdampfen eine schlüpfrige Masse, die sich nach dem völligen Eintrocknen wieder leicht in Wasser auflöst (Berzelius).

Auflösungen von Kupfervitriol, schwefelsaurem Eisenoxyd, Chlorbarium und anderen Salzen geben mit Stärkelösung keinen Niederschlag.

Wird zu einer klaren durchsichtigen Stärkelösung eine Lösung von Gerbsäure gesetzt, so erhält man einen hellgelben in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. Man erhält ihn am besten, wenn Stärke durch Kochen in einer Galläpfelinfusion aufgelöst kochend heiss filtrirt wird, worauf sich beim Erkalten der Niederschlag absetzt. Nach dem Trocknen ist er braungelb, durchscheinend, spröde und von zusammenziehendem Geschmack. Spiritus zieht daraus einen Theil Gerbsäure aus und färbt sich braun. Dieser Niederschlag kann überhaupt als eine chemische Verbindung nicht angesehen werden (Kalmowsky). Mit Ueberschuss an Gerbsäure ist der Niederschlag in kaltem Wasser etwas leichter auflöslich. Auch mit Chinagerbsäure erhält man einen entsprechenden Niederschlag (Berzelius).

Verwandlungen und Zersetzungen. Die interessanteste und auch praktisch wichtigste Verwandlung, welche das Stärkemehl erleidet, ist die in Dextrin und Traubenzucker. Dieselbe erfolgt: durch Einwirkung des Sonnenlichts auf einprocentige Lösungen (?) von Amy-



lum (Niépce de St. Victor und Cowisart), — durch längeres Stehenlassen von Stärkekleister in der Kälte (Saussure), — durch Erhitzen bis auf 160° bis 200° C., — durch Erhitzen mit gespannten Wasserdämpfen, — durch Kochen mit verdünnten Säuren, und endlich durch gewisse Fermente: Diastas, Speichel, Bauchspeichel, Blutserum, Galle und andere thierische Stoffe. Die Dextrinbildung durch Erhitzen des trocknen Stärkmehls wird durch Zusatz einer kleinen Menge Säure sehr beschleunigt.

Wird die Stärke erhitzt, so geht sie zuerst in Dextrin über, färbt sich über 200° C. dunkel, und enthält dann nach Gélis<sup>1)</sup> Pyrodextrin, nach ihm  $C_{48}H_{36}O_{36}.HO$ . Es ist ein brauner dem Caramel ähnlicher Körper, in Wasser mit brauner Farbe löslich, aber von viel stärkerem Färbevermögen als Caramel. Man erhält das Pyrodextrin rein, indem man Stärke so lange erhitzt, bis sie in eine stark gefärbte fast vollkommen geschmolzene Masse verwandelt ist. Man zieht mit Wasser aus, schlägt aus der Lösung noch vorhandenes Dextrin durch Alkohol nieder, und fällt aus dem Filtrate das Pyrodextrin durch Barytwasser unter Zusatz von etwas Alkohol. Das Pyrodextrin ist eine feste schwarze Masse, glänzend, elastisch wie Gummi, geschmack- und geruchlos, unveränderlich an der Luft, unlöslich in starkem Alkohol, löslich in wässrigem Weingeist, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Die braune Lösung hat ein dreimal so grosses Färbevermögen, wie Caramel. Das Pyrodextrin findet sich in allen durch Rösten veränderten Stärkesubstanzen, in der Bastrinde, im gerösteten Malze, gebrannten Caffee u. s. w. Um es aus solchen Substanzen zu gewinnen, verwandelt man durch Behandlung mit Diastas oder Schwefelsäure die unzersetzte Stärke in Zucker, zerstört den Zucker durch Gährung, und fällt das Pyrodextrin durch Baryt.

Das Assamar Reichenbach's ist jedenfalls eine wenn nicht identische, doch sehr ähnliche Substanz.

Der trockenen Destillation unterworfen, liefert die Stärke dieselben Producte wie der Zucker.

Längere Zeit der Luft dargeboten, wird der Stärkekleister sauer, indem sich Milchsäure bildet; unter Mitwirkung von Kleber oder ähnlichen stickstoffhaltigen Verbindungen aber geht er, nach den Versuchen von Erdmann und Marchand, durch Gährung in Buttersäure über, während sich Kohlensäure- und Wasserstoffgas entwickelt.

Bis auf 150° C. in einem Oelbade erhitzt, wird der Stärkekleister vollkommen flüssig. Nach den Versuchen von Jaquelain setzen sich nach dem Erkalten der durchsichtigen Flüssigkeit runde Körner ab, von 0,002<sup>mm</sup> Durchmesser, die in heissem Wasser vollständig löslich sind, und durch Jod gefärbt werden. Auch nach den Versuchen von Béchamp soll bei der Verflüssigung in der Wärme das Stärkemehl nicht sofort in Dextrin, sondern zuerst in eine lösliche Modification „lösliche Stärke“ (*fécule soluble*) übergehen, die durch Jod gebläut wird, und den polarisirten Lichtstrahl viel stärker ablenkt als das Dextrin, welches überdies durch Jod nicht mehr blau gefärbt wird, dieser Körper soll der ursprünglich von Biot als Dextrin bezeichnete sein.

Verdünnte Säuren verwandeln die Stärke mehr oder weniger

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLV, p. 590 — 594, u. p. 988 — 994; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 388.



rasch in Dextrin und Traubenzucker. Musculus <sup>1)</sup> schliesst, dass sowohl Dextrin wie Traubenzucker Zersetzungsproducte der Stärke selbst seien, da nach ihm bei der Einwirkung von Diastas und von Schwefelsäure auf Stärke die Bildung von Traubenzucker nur so lange rasch fortschreitet, als noch Stärke vorhanden ist, dann sich aber auffallend vermindert, wenn gleich noch viel Dextrin vorhanden ist. Als er 2 Grm. Stärke mit 200° C. Wasser und Säure behandelte, hatten sich nach einer halben Stunde, wo Jod keine Bläuung mehr in der Flüssigkeit bewirkte, 0,6 Grm. Traubenzucker gebildet, während er nachher über 4 Stunden lang kochen musste, um eine Zunahme von 0,2 bis 3 Grm. zu erhalten. Dieser Umstand spricht dagegen, dass sich der Traubenzucker durch Wasseraufnahme aus dem Dextrin bildet, ebenso auch die Thatsache, dass sich sowohl bei der Einwirkung der Diastase, als der der Schwefelsäure Traubenzucker und Dextrin zu gleicher Zeit und in demselben Verhältnisse bilden. Nach ihm entstehen bei der Einwirkung von Diastase, wie bei der Behandlung mit Säure bis zum Verschwinden der Stärke auf 2 Aeq. Dextrin 1 Aeq. Glucose. Nach Schulze <sup>2)</sup> und Béchamp <sup>3)</sup> bildet sich zuerst Amidulin oder lösliches Stärkmehl, welches, wie angegeben, durch Jod gebläut wird, aber das Licht stärker polarisirt als Dextrin. Bei der Umwandlung durch verdünnte Schwefelsäure widersteht, nach Béchamp's Versuchen, stets ein Theil des Dextrins der Einwirkung der Säure, und es lässt sich aus dem Krümelzucker durch Behandlung mit Alkohol eine nicht gährungsfähige Substanz abscheiden, die aus zwei hygroskopischen Verbindungen von verhältnissmässig kleinem Drehungsvermögen zu bestehen scheint.

Essigsäure von mittlerer Concentration bewirkt, nach Biot Persoz und Béchamp, eine Umwandlung des Stärkmehls, ohne es in Zucker überzuführen. Béchamp erhielt Producte, die nicht gährungsfähig waren, und durch Jod nicht gebläut wurden. Bei kürzerem (ein bis zweistündigem) Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. bildete sich eine fast klare Lösung von sehr hohem Drehungsvermögen, welche mit Jod eine rein blaue Färbung, und mit Alkohol einen reichlichen Niederschlag gab; nach längerem Erhitzen war das Drehungsvermögen der Flüssigkeit viel schwächer, und dieselbe gab mit Jod nur noch braungelbe Färbung, mit Alkohol keinen Niederschlag. Die so gebildete Substanz war aber nicht gährungsfähig.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Stärke, wobei, wenn Kartoffelstärke angewandt wurde, ein deutlicher Geruch nach Fuselöl auftritt, der bei Anwendung von Weizenstärke fehlt. Puscher empfiehlt daher die Behandlung mit Schwefelsäure (1 Thl. Säure, 2 Thle. Wasser), wenn es sich um die Erkennung einer Verfälschung von Weizenstärke mit Kartoffelstärke handelt, und will noch 1 Proc. Kartoffelstärke auf diese Weise erkennen. Die Lösung der Stärke in Schwefelsäure enthält eine eigenthümliche Säure, die Stärkeschwefelsäure (s. d. Art.).

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die verschiedenen Stärkesorten gegen concentrirte Salzsäure. Wird 1 Thl. Kartoffelstärke

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXXVII, p. 419; Chem. Centralbl. 1860, S. 602. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 178. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 458.

mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Thln. Salzsäure angerührt, so bildet sich augenblicklich ein dicker beinahe durchsichtiger Schleim, wobei sich ein Geruch nach Ameisensäure entwickelt. Mit Weizenstärke verhält sich die Salzsäure ähnlich. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure entsteht bei beiden Stärkesorten ein so zäher Schleim, dass das Pistill mit dem Mörser in die Höhe gehoben werden kann, und zwar findet diese Verdickung sehr rasch statt. Reismehl oder Arrow-root dagegen mit concentrirter Salzsäure behandelt, geben unter Entwicklung eines Ameisensäuregeruchs einen dicken aber unklaren Schleim, und bei Anwendung verdünnter Salzsäure wird die Masse je nach der Feinheit des Mehls in 25 bis 30 Minuten erst so zähe, wie die Kartoffelstärke schon nach 3 bis 5 Minuten. Scharling benutzt daher die Salzsäure als Mittel, Reismehl und Arrow-root von Kartoffelstärke zu unterscheiden. Er wendet eine Salzsäure von 1,105 specif. Gewicht ( $13\frac{1}{2}^{\circ}$  B.) an.

Von concentrirter Salpetersäure wird die Stärke in der Kälte gelöst; Wasser fällt aus dieser Lösung eine Nitroverbindung: das Xylolidin,  $C_{12}H_9(NO_4)O_{10}$ , eine weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, welche durch Schlagen explodirt und bei  $180^{\circ}$  C. mit Lebhaftigkeit verbrennt. Durch reducirende Agentien geht es wieder in Stärke über. Beim Erhitzen von Stärkmehl mit Salpetersäure findet lebhafte Einwirkung unter Entwicklung von rothen Dämpfen statt, und es bildet sich Oxalsäure; es beruht hierauf die gewöhnliche Methode der Darstellung der Oxalsäure. Tünnermann giebt an, dass beim Erhitzen von 1 Thl. Stärke mit 6 Thln. Salpetersäure von 1,29 specif. Gewicht bis zur Verkohlung des Rückstandes sich ein krystallinisches Sublimat neben einem wässerigen Destillat bilde, welches Bernsteinsäure enthalte.

Chlor wirkt im feuchten Zustande wenig auf Stärke ein; trockenes Chlor verwandelt sie unter Entwicklung von Kohlensäure in eine flüssige Masse, welche Salzsäure enthält. Beim Erwärmen mit Chlorkalklösung wird die Stärke ebenfalls rasch unter Bildung von Kohlensäure und Wasser zersetzt.

Mit Salzsäure und Braunstein destillirt, liefert die Stärke unter anderen Producten Chloral oder Trichloraldehyd (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 109), und einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6HCl_5O_2$ , sonach Fünffach-Chloraceton (Städeler).

Wird die Stärke mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung der Ameisensäure (s. d. Art.).

Chlorzink wirkt beim Erwärmen ähnlich auf Stärke ein, wie Alkalien. Es hebt den Organisationszustand auf und verflüssigt dadurch die Stärke. Aus der Lösung erhielt Béchamp desorganisirtes Stärkmehl, welches in Wasser unlöslich war und nicht mehr Kleister bildete.

Das Stärkmehl absorbirt in der Kälte allmähig Fluorbor, wobei es flüssig wird, sich aber nicht färbt.

Verdünnte Alkalien bewirken schon in der Kälte Schwellen und theilweise Zerstörung der Schichten der Stärkmehlkörner. Wird eine concentrirte Lösung von Kali mit Stärke zusammengerieben, so entsteht eine durchsichtige gallertartige in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Säuren sollen aus der Lösung die Stärke unverändert(?)

niederschlagen. Nach den Untersuchungen von Béchamp würde sich die Wirkung alkalischer Lösungen auf Stärke bei gewöhnlicher Temperatur auf Verflüssigung durch Aufhebung der Organisation beschränken. Wird dagegen Stärke mit Kalilauge gekocht, so entsteht eine braune Lösung. Mit Kalihydrat geschmolzen wird die Stärke in oxalsaures Kali verwandelt.

Mit Kalk innig gemengt und der Destillation unterworfen, liefert die Stärke Aceton und Metaceton.

Kupferoxyd-Ammoniak, welches Cellulose bekanntlich zu einer schleimigen Flüssigkeit löst und ebenso Nickeloxydul-Ammoniak, löst nicht Stärkmehl; wird dieses damit übergossen, so bildet sich eine unlösliche Kupferoxyd-Stärke; Ammoniak so wie verdünnte Säuren entziehen dieser Verbindung das Oxyd und hinterlassen die Stärke, aber grösstentheils verändert (Payen<sup>1)</sup>).

Im Organismus scheint, nach den Betrachtungen von Liebig, die Stärke unter Sauerstoffausscheidung in Fett übergehen zu können. Das Gleiche soll auch, nach Mulder, in den Pflanzen erfolgen, und namentlich das Wachs durch Desoxydation der Stärke entstehen.

In der neuesten Zeit hat Mége-Mouriès eine eigenthümliche Wirkung der Weizenkleie auf Weizenstärke beobachtet. Nach ihm besitzt die Weizenkleie die Fähigkeit, die Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln, und zwar wäre das Wirksame die Zellenmembran, welche die Mehlmasse im Korn unmittelbar umgiebt. Im Allgemeinen will Mége-Mouriès gefunden haben, dass Alles was die Keimung verhindert, was Albumin gerinnen macht, endlich Alles was wie Hitze, Frost, plötzliche Temperatursprünge diese Membran desorganisiren kann, auch die Wirkung desselben auf die Stärke aufhebt oder verlangsamt. Die Hülsen hatten nach sechsmaliger Wirkung noch nichts von ihrem Gewicht verloren.

Darstellung und technische Gewinnung des Stärkmehls. Zur Darstellung des Stärkmehls im Kleinen eignen sich die Kartoffeln. Der durch Zerreiben der gereinigten Kartoffeln erhaltene Brei wird auf einem Haarsiebe, auf welches fortwährend ein Strom Wasser fliesst, so lange geknetet und ausgewaschen, als das Wasser noch milchig abläuft. Aus der durchgelaufenen Flüssigkeit setzt sich das Stärkmehl nach einiger Zeit ab. Es wird einige Male abgewaschen, und bei mässiger Wärme getrocknet. Zu weiterer Reinigung wird es mit Weingeist und Aether erschöpft. Aus Weizen erhält man die Stärke in ähnlicher Weise. Aus der milchigen Flüssigkeit setzt sich hier das Stärkmehl mit etwas Kleber ab, welches sich aber in der überstehenden, nach einiger Zeit sauer werdenden Flüssigkeit wieder auflöst; diese wird sodann abgelassen und einige Male durch frisches Wasser ersetzt, und dann die Stärke getrocknet. Um allen Kleber zu entfernen, wird hierauf die Stärke mit verdünnter Essigsäure behandelt, und dann nochmals mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirt. In ähnlicher Weise wird Arrow-root aus der Wurzel von *Maranta arundinacea*, Tapioca aus *Jatropha Manihot*, der Sago aus dem Stamme mehrerer Palmen und Cycadeen gewonnen.

<sup>1)</sup> Journ. de chim. et pharm. [8.] T. XXXV, p. 106; Buchner's N. Repert. (1859), Bd. VIII, S. 314.



Unter allen Pflanzen sind die Kartoffeln und die Getreidearten allein hinreichend wohlfeil und reich an Stärke, um als Rohmaterial für die Stärkegewinnung im Grossen zu dienen. Aus dem Weizen, denn anderes Getreide pflegt man nur sehr selten zu verarbeiten, erhält man ein feinkörnigeres Product als aus den Kartoffeln. Obgleich beide an Reinheit gleich sind, so ist doch die Weizenstärke für mehrere Zwecke viel besser geeignet, und wird in der Praxis als von feinerer Qualität angesehen. Die Abscheidung aus Weizen ist aber des Klebergehaltes wegen eine viel schwierigere, als die aus den Kartoffeln, deren Stärke einfach in Zellen eingeschlossen ist. Es bedarf daher hier nur des Zerreissens der Zellen, um die Stärke herauszuspülen.

Bei der Gewinnung der Kartoffelstärke muss aber der Operation des Zerreibens eine vollständige äussere Reinigung der Kartoffeln von Erde u. s. w. vorangehen, indem diese Stoffe die Maschinen ebenso sehr beschädigen als die Güte des Fabrikates beeinträchtigen würden.

Die Maschinen <sup>1)</sup>, welche gegenwärtig zum Waschen und Zerreiben der Kartoffeln dienen, sind den gleichen Processen der Rübenzucker-gewinnung entlehnt.

Die Waschtrommel ist im Wesentlichen eine Walze, welche aus zwei Böden oder Scheiben besteht, worauf in regelmässigen Abständen Latten aufgenagelt sind. Diese Walze ist in einem Troge voll Wasser, welches in dem Maasse, als es Unreinigkeiten aufnimmt, abfliesst und durch frisches ersetzt wird, ungefähr zu  $\frac{1}{3}$  ihrer Dicke eingetaucht, und dreht sich langsam um ihre Achse, so dass die Knollen dadurch um und übereinander gerollt werden, und sich gegenseitig rein spülen. Von da kommen die Knollen in die Reibcylinder, deren Construction eine sehr verschiedene ist. Die Reibcylinder nach Thierry'scher Construction bestehen aus sich sehr schnell um eine horizontale Achse drehenden mit horizontal liegenden Sägeblättern, die als Reibeisen wirken, reichlich versehenen, in einem oben und unten offenen Kasten befindlichen Cylindern. Durch die Umdrehungen dieser Reibwalze werden die Kartoffeln sehr rasch in einen gleichmässigen Brei verwandelt. Ein Cylinder der Art von 1,6' Länge vermag in einer Stunde 14 bis 15 Hectoliter Kartoffeln zu Brei zu machen.

Von den Reibwalzen gelangt der Brei auf die Apparate zum Auswaschen. Anfänglich, wie in kleineren Fabriken auch noch jetzt, bestanden diese in einem stehenden Cylinder mit zwei Abtheilungen, deren Böden und Wände aus Metallgewebe gefertigt, sich nur dadurch unterschieden, dass das Gewebe der unteren Abtheilung viel engere Maschen hatte, als die der oberen; ein durch eine Brause sprühender Strom von Wasser wäscht mit Hülfe eines rotirenden Bürstenapparates die Stärke nebst den feineren Zellentheilen durch das Drahtgewebe der oberen in die untere Abtheilung, deren engere Maschen nur der Stärke mit einer ganz kleinen Menge feiner Zellentrümmer den Durchgang gestatten, was durch einen ähnlichen Bürstenapparat befördert wird. Aus jeder Abtheilung werden die Zellenrückstände durch eine besondere Thür entfernt. Der Drahtcylinder selbst ist mit einer Zarge umgeben, wodurch die stärkehaltige Flüssigkeit verhindert wird umherzuspritzen. Sie läuft vielmehr nach unten ab, wo sie sich mit der

---

<sup>1)</sup> Die Abbildungen solcher Maschinen nach Huck, St. Etienne u. A. s. Knapp's Technologie, Payen's Gewerbchemie u. s. w.



durch die Böden gewaschenen vereinigt, und nach den Absetzbottichen geleitet wird. Diese Waschcylinder arbeiten rasch und leicht, bedingen jedoch dadurch einen Zeitverlust, dass man darin die geriebenen Kartoffeln nur portionenweise verarbeiten kann, auch ist die Erschöpfung zu unvollkommen und geht viel Stärke verloren. Diese Nachtheile werden durch den Laine'schen Waschapparat vermieden, worin die Siebe, an Zahl und Abstufung der Feinheit vervielfältigt, in einer geneigten Ebene so hintereinander geordnet sind, dass das unterste und weiteste Sieb ununterbrochen frische Kartoffelmasse empfängt, während vom obersten und engsten die erschöpften Rückstände ebenso ununterbrochen weggeführt werden. In gleicher Zeit geht der auswaschende Wasserstrom in entgegengesetzter Richtung von oben nach unten über die Siebe, so dass die Rückstände, je mehr sie erschöpft sind, mit um so reinerem Wasser zusammentreffen, und umgekehrt. Andere sind wieder, ohne die eigenthümlichen Vortheile der Laine'schen Maschine aufzugeben, mit einigen Modificationen zu den Cylindersieben zurückgekehrt, da sie im kleinsten Raume die grösste Sieboberfläche darbieten. Eine derartige Maschine ist die Huck'sche.

Diese Maschine umfasst zwei Siebcylinder, einen oberen und einen unteren, welche durch eine Trommel aus Messingblech verbunden sind. Die Cylindersiebe bestehen aus Ringen, auf welche hölzerne Leisten mit Reifen aufgezogen sind. In diese Cylindersiebe sind die Rühr- und Bürstenapparate, sowie die Speisungstrommeln eingesetzt. Die Siebe werden durch eine Welle mittelst eines Zahnrades um sich selbst gedreht, und sind von der Bewegung der Hauptachse unabhängig, auf welcher sie nur gleiten, aber nicht fest aufgezogen sind. Dagegen sitzen die Trommeln sowie die Rührapparate und Bürsten fest auf derselben auf, und empfangen durch Rollen eine Drehung, welche der der Siebcylinder entgegengesetzt ist. Der obere Cylinder nimmt den Kartoffelbrei auf, während Wasser durch ein Rohr in die Speisungstrommel fliesst, und aus derselben durch zahlreiche feine Oeffnungen gegen das Sieb spritzt. Der Brei fliesst nun durch die Neigung der Maschine langsam nach der Trommel, worin er inzwischen mit einem Rührer gepeitscht wird, und von da in den unteren Cylinder, wo er aufs Neue mit Rührer und Bürsten verarbeitet wird. Die Maschen des Siebes dieses Cylinders sind feiner. Die Stärkeflüssigkeiten sammeln sich endlich in einem Troge, und laufen von da durch eine Rinne nach einem dritten Siebcylinder ohne Rühr- und Bürstenapparate, aber mit viel feineren Maschen, worin die durch die ersten Siebe gegangenen Zellentrümmer abgeseiht werden.

Die Idee von Völker, das Aufschliessen der Kartoffelzellen durch eine Art Gährung oder Verwesung, die sogenannte „Verrottung“, zu bewirken, wobei die Stärke keine Veränderung erleidet, ist aus dem Grunde nicht wohl ausführbar, weil sie zu viel Zeit erfordert, und weil mit der Aufschliessung der Zellen die Substanz der Zellen zum Nachtheil ihrer leichten Trennung von der Stärke in zu feine Theilchen zerfällt.

In den Bottichen ist nach Beendigung der obigen Operationen eine milchweisse Flüssigkeit angesammelt, worin die Stärke nebst vielen fremden Stoffen schwebend enthalten ist. Nach einigen Stunden, wenn sich alle schwereren Theile abgesetzt haben, kann man die überstehende Flüssigkeit abzapfen. Sie dient wegen ihres Eiweissgehaltes zweck-

mässig zum Begiessen der Düngstätten; — der Bodensatz wird hierauf sogleich mit frischem Wasser angerührt, bleibt hierauf etwas in Ruhe, bis Steinchen, Erde und ähnliche Dinge den Boden erreicht haben, und wird dann sofort von dieser abgezapft und durch ein feines Sieb gelassen, was man mehrmals mit immer feineren Sieben wiederholt. Nach diesen Durchseihungen lässt man die Flüssigkeit in einem Satzbottich so lange stehen, bis sich die Stärke nicht nur abgelagert, sondern auch fest zusammengesetzt hat, worauf man das letzte Wasser ablaufen lässt. Die oberste Schicht des Bodensatzes ist weisslichgelb und schlammig; sie enthält den Rest der Unreinigkeiten und wird abgenommen. Das Uebrige ist ein Kuchen reiner Stärke, den man in kleinere Stücke zertheilt und herausnimmt.

Die letzte Operation ist das Trocknen der Stärke. Zu dem Ende zerbricht man Kuchentheile zu noch kleineren Stücken, und füllt damit die Abtropfgefässe, eine Art Spitzkörbe aus Messingdrahttuch sehr feiner Sorte. Es fliesst viel Flüssigkeit ab, die nunmehr zusammenhängende Brode bildende Stärke enthält aber noch reichlich Wasser; ein Theil desselben wird durch Absorption entfernt, indem man die Brode auf einem Gypsboden neben einander reiht, wo sie noch mehr Zusammenhang gewinnen, so dass sie nunmehr auf den Latten eines Trockengerüstes gutem Luftzuge ausgesetzt durch etwa 6 Wochen sich selbst überlassen bleiben. Nach diesem Zeitraume enthält die Stärke noch etwa  $\frac{2}{5}$  ihres Gewichtes Feuchtigkeit, welche man bisher unter Beihülfe von Wärme auf den sogenannten Darren oder Trockenstuben bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur möglichst entfernte. So getrocknete Stärke, dann käufliche Waare, enthält noch ungefähr 18 Proc. Feuchtigkeit.

Seit einiger Zeit wendet man zum Entwässern des Stärkmehls Centrifugalapparate an, was folgende Vortheile gewährt: 1. Ersparniss grosser Räumlichkeiten, da man keine Gypstennen und Darren mehr nöthig hat; 2. eine erhebliche Zeitersparniss; man erzielt nämlich in 10 Minuten eine so vollständige Entwässerung der Stärke, dass dieselbe nicht mehr als 12 Proc. Wasser enthält, während die Stärke, nachdem sie mehrere Tage auf den Gypstennen und Darren gewesen ist, häufig noch einen Wassergehalt von 30 Proc. zeigt; 3. das Stärkmehl wird sehr rein und weiss, sowie man es nach dem älteren Verfahren nie erhält. — Mittelt eines solchen Centrifugalapparates kann man in 12 Minuten 1500 bis 1800 Kilogr. Stärke entwässern. Zur Bewegung der Maschine bedarf es höchstens einer Pferdekraft. Derartige Maschinen werden von Liebermann in Paris construirt, welcher an selben auch eine Einrichtung angebracht hat, mittelst welcher die durch Auswaschen mit Wasser von dem Stärkmehl befreite Kartoffelmasse, welche als Futter benutzt wird, ebenfalls in dieser Maschine entwässert werden kann, so dass das Pressen dieser Rückstände entbehrlich wird.

So sehr vervollkommt aber auch die Maschinen zur Gewinnung der Stärke aus Kartoffeln gegenwärtig sind, so erhält man durch selbe doch nur einen Theil ihres Gehaltes an Stärkmehl, indem ein anderer Theil so fest von der Faser zurückgehalten wird, dass er für die Fabrikation verloren geht, wie dies Anthon und Scheven neuerdings wieder nachgewiesen haben. Nach den Versuchen des erstgenannten Chemikers geht bei der Bereitung der Kartoffelstärke durch die gewöhnlichen Apparate der dritte Theil (und auch mehr) des in den Kar-

toffeln enthaltenen Stärkmehls in der Faser verloren, und letztere besteht im wasserfreien Zustande in 100 Thln. aus 83 bis 84 Proc. Stärke und 17 bis 16 Proc. reiner Cellulose. Er hat ausser dem gezeigt, dass sich diese Rückstände in Zucker überführen (durch verdünnte Schwefelsäure und durch Malz) und zur Spirituserzeugung verwenden lassen. Aus 100 Thlen. wasserfreier stärkmehlhaltiger Faser kann man noch so viel Spiritus erhalten, als aus 350 bis 400 Gewthln. frischer Kartoffeln. Dieselbe Menge stärkmehlhaltiger wasserfreier Faser liefert endlich durch Schwefelsäure oder Malz ihr gleiches Gewicht Stärkesyrup.

Seit langer Zeit bringt man die Kartoffelstärke auch wohl in Stängel-form in den Handel. Man gewinnt sie dadurch, dass man die noch feuchten Stärkekekuchen mit wenig Kleister und Wasser zu einem Brei knetet, und diesen dann durch Trichter mit feinen Oeffnungen passiren lässt, die über Hürden durch Maschinen in constanten Abständen herumgeführt werden. Auf den Hürden wird dann die Stärke getrocknet.

Zur Gewinnung der Weizenstärke hat man früher ein Verfahren angewendet, welches in hohem Grade unreinlich und insofern auch nicht ökonomisch war, da hierbei der Stärkefabrikant ein werthvolles Nebenproduct, den Kleber, entweder preisgab, oder ihn doch nur in einer Form erhielt, in der er höchstens als Thierfutter dienen konnte. Im Wesentlichen bestand dieses Verfahren darin, den abgestäubten Weizen grob zu schroten und mit Wasser einzuweichen, bis die Körner leicht zwischen den Fingern zerdrückt werden konnten, und dieselben hierauf in Säcken mit Wasser auszuwaschen. Dieses geschah unter Anwendung verschiedener Apparate, z. B. der Trotte, welche im Wesentlichen aus einem aus Stein gemeisselten horizontal liegenden Teller mit senkrecht aufstehendem Rande besteht, aus dessen Mitte sich eine verticale Achse erhebt. Die Achse steht durch ein konisches Rad mit der bewegenden Maschine in Verbindung, dreht sich um sich selbst, und setzt eine mit ihr verbundene horizontale Stange, und mittelst dieser zwei Mühlsteine in Bewegung, welche sich auf dem Teller wälzen. Während der Operation lässt man auf die in den Teller gebrachte weiche gequollene Masse fortwährend Wasser fliessen. Früher geschah das Austreten auch wohl einfach durch Menschen mit den Füßen. Aus der trüben durchlaufenden Flüssigkeit setzt sich allmählig das Stärkmehl mit Kleber gemengt ab. Indem man die Flüssigkeit einige Zeit lang auf dem Satze stehen lässt, tritt Gährung ein, wodurch ein kleiner Theil des Stärkmehls in Milchsäure verwandelt, und der Kleber zersetzt und so löslich wird, dabei zugleich aber höchst übelriechende Producte bildet. Die Reinigung der so gewonnenen Stärke geschah auf ähnliche Weise wie bei der Kartoffelstärke. Eine Modification dieses Verfahrens ist, die Frucht ungeschroten zu verarbeiten.

Das neuere Verfahren bezweckt neben der Stärke unzersetzten Kleber zu gewinnen, der wichtiger Anwendung fähig ist. Nach der Methode von Martin, welche auch in Deutschland mehr und mehr die alte verdrängt, wählt man als Rohstoff Weizenmehl, und bereitet daraus mit etwa  $\frac{2}{3}$  Wasser einen Teig von der Steifigkeit eines Nudelteiges; er muss, damit alle Theile gut durchweichen, 1 bis 2 Stunden liegen bleiben, bevor er ausgewaschen werden kann. Zum Auswaschen dient ein Bottich mit Drahtsieb Nr. 120 bedeckt, auf welches man mittelst eines Rohres mit Hahn einen Strom von Wasser leiten kann. Der Kopf dieses Rohres endigt J förmig in ein Querstück, in dessen



untere Seite 40 feine Löcher eingebohrt sind, um den Strom in ebenso viele kleine Strahlen zu theilen. Auf diesem Siebe behandelt man ein gegen 10 Pfd. schweres Stück Teig; nach dem Anlassen der Brause läuft eine milchweisse Flüssigkeit ab, was man durch gelindes Kneten unterstützt. Sobald das Wasser klar abläuft, ist das Auswaschen beendigt. Die stärkehaltige Flüssigkeit lässt man in der Regel 24 Stunden lang in einem warmen Raum leicht gähren, um den mit durchgegangenen Kleber leichter abscheiden zu können, und dann absetzen. Die Reinigung und das Trocknen geschieht auch hier wie bei der Kartoffelstärke.

Neben der eigentlichen weissen Stärke erhält man bei diesem Verfahren stets auch eine geringere Sorte aus demjenigen Antheil, der nicht gut von dem aufschwimmenden Schlamme getrennt werden kann, (*Amidon gras* oder *Noir* der Franzosen). Sie ist fester, schwerer zu zerbrechen und missfarbig, giebt aber einen sehr guten Kleister. Nach dieser Methode erhält man aus 100 Thln. Weizenmehl ungefähr 25 Proc. Kleber mit 38 Proc. Wasser. Man wendet den Kleber zur Fabrikation der Macaroni und anderer Nudeln an, indem man ihn mit gewöhnlichem Mehl und Wasser zu einem Teig knetet. Da aber der frische Kleber leicht fault, so hat man in neuerer Zeit angefangen, ihn zu körnen (Veron's Verfahren), was dadurch geschieht, dass man den frischen Kleber mit der doppelten Gewichtsmenge Mehl zusammenknetet, den Teig in lange Streifen aufrollt, und diese sodann in die Form von Körnern bringt, welche bei 30° bis 40° C. getrocknet werden. Durch dazwischen gestreutes Mehl werden die Körner am Zusammenkleben verhindert. Der gekörnte Kleber ist ein Nahrungsmittel, das weit mehr nährende Substanzen enthält, als eine gleiche Menge Mehl oder Schiffszwieback.

Häufig verlangt man die Weizenstärke in „Stängeln“; die einzelnen Stücke des Kuchens werden dann in Papier eingewickelt, mit einer Schnur zusammengebunden und vorsichtig getrocknet; die Masse zieht sich beim Trocknen zusammen und trennt sich dann in prismatische eckige Stengelchen, die um so regelmässiger ausfallen, je langsamer und gleichmässiger getrocknet wurde. Diese Form ist bedingt durch die Form der Weizenstärkemehlkörnchen, die linsenförmige Scheiben bilden, welche beim Trocknen gern aneinander hängen. Diese eckige stenglige Form ist daher nur der Weizenstärke eigen.

Durch Mahlen der schönsten Weizenstärkesorten in einer gewöhnlichen feinen Mahlmühle erhält man den Weizenpuder.

**Quantitative Bestimmung des Stärkmehls.** Wegen der physiologischen und technischen Bedeutung der Stärke kann es unter Umständen wichtig sein, die Menge des Stärkmehls in einer Pflanze oder einem Pflanzentheile zu erfahren. Leider besitzen wir aber kein Mittel seine Menge direct als Stärke genau zu bestimmen. Die bisher eingeschlagenen Verfahren beruhen alle darauf, das Stärkmehl durch verdünnte Säuren in Traubenzucker zu verwandeln, und diesen dann entweder durch Gährung oder durch Reduction mit einer titrirten Kupferoxydlösung zu bestimmen. Diese Methoden setzen daher die vollständige Umwandlung der Stärke und die Abwesenheit aller sonstigen in Zucker überführbaren Kohlenhydrate voraus.

Zur Bestimmung der Stärke in vegetabilischen Nahrungsmitteln erhitzt Krocker eine gewogene Menge der Substanz (3 bis 8 Grm.) mit Wasser so lange in einer Porcellanschale, bis sie erweicht ist; hier-



auf bringt er einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, und fährt mit dem Erhitzen unter Erneuerung des verdunstenden Wassers so lange fort, bis ein Tropfen der Mischung auf einem Uhrglas weder blaue noch weinrothe Färbung mehr zeigt. Ist dieser Punkt eingetreten, so dampft er die gesammte Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ein, und bringt sie in das eine Kölbchen des Will-Fresenius'schen alkalimetrischen Apparates, stumpft die freie Säure durch eine concentrirte Lösung von weinsaurem Kali ab, da diese sonst die Gährung nach kurzer Zeit gänzlich unterdrücken würde, bringt eine gewogene Menge Hefe, etwa 10 Grm. hinzu, schliesst den Apparat, wägt ihn genau und lässt gähren. In einem zweiten Apparat bestimmt man die aus einer gewogenen Menge der angewendeten Hefe allein entwickelte Kohlensäure, um sie in Abrechnung bringen zu können. Der Gewichtsverlust des Apparates nach vollendeter Gährung zeigt die Menge der entwichenen Kohlensäure an, und es lässt sich aus dieser dann die Stärke berechnen ( $4 \text{ Aeq. CO}_2 \text{ 88 Thle.} = 1 \text{ Aeq. wasserfreier Stärke} = 162$ ).

Wie die Bestimmung des Zuckers durch eine titrirte Kupferlösung auszuführen, ist unter Saccharimetrie (Bd. VII, S. 16) angegeben.

Verfälschungen. Das Stärkmehl ist mancherlei Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind Zusätze von Kreide, Gyps und auch wohl Pfeifenthon (Chevallier) und Beimengung von Kartoffelstärke zu Weizenstärke. Eine Verfälschung mit anorganischen Substanzen giebt sich durch Aschenbestimmungen am sichersten zu erkennen. Der normale Aschengehalt der Stärkesorten dürfte 1,5 Proc. kaum übersteigen. Auch ist schwefelsaurer Kalk kein Normalbestandtheil der Stärkeasche.

Zur Erkennung einer Verfälschung von Weizenstärke mit Kartoffelstärke sind mehrere Methoden vorgeschlagen. Vor Allem die mikroskopische Untersuchung, bei welcher die Stärkekörnchen der Kartoffeln durch ihre deutlichere Schichtung, ein deutlicheres Kreuz bei Anwendung des Polarisationsapparates, und durch ihre Grössenverhältnisse erkannt werden; dann die Methode von Mayet, welche darin besteht, dass man 1 Thl. Kali-Kalk in 3 Thln. Wasser löst, 5 Thle. dieser Mischung noch mit 6 Thln. Wasser versetzt, und 1 Thl. der zu prüfenden Stärke mit 22 Thln. dieser Mischung anrührt. Kartoffelstärke giebt dabei eine dicke Gallerte, welche opalisirend durchsichtig ist und nach  $\frac{1}{2}$  Minute fest wird; Weizenstärke dagegen giebt ein Gemisch, das nicht fest wird und opak und milchig bleibt.

Ein anderes Verfahren von Puscher wurde bereits weiter oben erwähnt. Endlich hat man auch die Beobachtung gemacht, dass sich aus Gemischen von Weizen- und Kartoffelstärke die letztere viel rascher absetzt, und dass man daher hierauf ein Verfahren zur partiellen Scheidung der Weizen- und Kartoffelstärke gründen kann, welches übrigens um so zuverlässiger ist, je mehr die Kartoffelstärke in dem Gemische vorherrscht, und um so unzuverlässiger, je mehr Weizenstärke vorhanden ist (Justus Wolf).

Die praktische Wichtigkeit des Stärkmehls ist eine sehr bedeutende. Dasselbe ist häufig der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeists und Branntweins; es dient ferner zur Darstellung von Dextrin und Stärkezucker, und ausserdem zum Verdicken der Farben und zum Appretiren der Zeuge.

In physiologischer Beziehung ist das Stärkmehl dadurch wichtig, dass es ein Bestandtheil vieler vegetabilischer Nahrungsmittel, so na-

mentlich des Brotes, der Mehlspeisen, der Kartoffeln und anderer Gemüse ist. Das Stärkmehl dieser Nahrungsmittel kann, da es unlöslich ist, als solches nicht resorbirt werden, es wird aber im Organismus grösstentheils in Dextrin und Zucker verwandelt; diese Umwandlung beginnt schon in der Mundhöhle durch die Wirkung des Speichels, geht aber besonders energisch im Darmcanal durch die Einwirkung des pankreatischen und Darmsaftes vor sich. Dass es unter Umständen im Organismus in Fett übergehen könne, wurde bereits weiter oben erwähnt.

Ueber die unter dem Namen Inulin, Lichenin und Paramylon bekannten Stärkevarietäten, sowie über die Stärkesorten: Arrow-root, Tapioca, und Cassava und über Sago vergleiche die betreffenden Artikel. G.-B.

**Stärkmehlschwefelsäure, *Acide sulfamidonique.***  
Gepaarte Säure aus den Elementen von Stärkmehl und Schwefelsäure entstehend, meistens unter Abscheidung von Wasser. Nach den gleichzeitigen Untersuchungen von Blondeau de Carolles<sup>1)</sup> und von Fehling<sup>2)</sup> und denen von Kalinowsky<sup>3)</sup>, deren Resultate sehr von einander abweichen, kann man nicht zweifeln, dass Stärkmehl sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit Schwefelsäure verbindet. Es ist bekannt, dass Schwefelsäure namentlich wenn verdünnt angewendet das Stärkmehl beim Erhitzen in Dextrin und Krümelzucker verwandelt; lässt man die concentrirte Säure in der Wärme auf Stärkmehl einwirken, so verkohlt dieses unter Entwicklung von schwefliger Säure. Reibt man das Stärkmehl mit kalter concentrirter Schwefelsäure in einem Mörser zusammen, so wird die Masse bald gummiartig zähe, und selbst so steif, dass sie dem Pistill einen merkbaren Widerstand leistet; beim längeren Stehen in der Kälte wird die Masse dann nach und nach dünner, zuletzt vollkommen flüssig. Wird vollkommen gereinigtes Stärkmehl genommen, so tritt hierbei, nach Carolles, keine Färbung ein; mit der gewöhnlichen reinen Stärke des Handels wird die Masse bald gelblich und bei längerem Stehen dunkelroth (Fehling). Die flüssige Masse zeigt je nach der Menge der Säure nach  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden auf Jod nicht mehr die Stärkmehlreaction, sie enthält Stärkmehlschwefelsäure neben viel freier Schwefelsäure, ist vollständig in Wasser löslich; aber erst bei längerem Stehen (in einigen Tagen) bildet sich in der Flüssigkeit Dextrin und Zucker.

Zur Darstellung der Stärkmehlschwefelsäure mengt man die Stärke mit der Schwefelsäure (1 Thl. mit etwa 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Thln.) so allmählig, dass die Masse sich nicht merkbar erhitzt; es erscheint daher zweckmässig, die Stärke der Schwefelsäure allmählig unter Umrühren zuzusetzen; man lässt das Gemenge dann stehen, giesst die Masse langsam in überschüssiges Wasser, und sättigt dann zur Abscheidung der freien Schwefelsäure mit den Carbonaten von Kalk, Baryt oder Blei; die schwefelsauren Salze dieser Basen scheiden sich ab, während die stärkmehlschwefelsauren Salze in Lösung bleiben; ist das Filtrat trübe, so wird es nach Zusatz von etwas Alkohol und 24stündigem Stehen klar.

<sup>1)</sup> Revue scientif. Octob. 1843; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 439.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 135; Bd. LV, S. 13.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 193.

Durch vorsichtiges Abdampfen der Lösung am besten im Vacuum werden die Salze im festen Zustande erhalten.

Die so erhaltenen Baryt-, Blei- oder Kalksalze sowie auch die Kali- und Natronsalze sind amorph, leicht zerreiblich und sehr hygroskopisch. Nach Carolles zeigen sich beim langsamen Verdunsten der Masse in der syrupartigen Flüssigkeit zu einer gewissen Zeit einzelne strahlenförmige Krystalle, deren jedes die Form einer in sechs Flächen getheilten Rosette hat; die weisse Farbe dieser Krystalle sticht hinreichend gegen die gelbliche Farbe der Lauge ab, um sie zu erkennen. Beim weiteren Abdampfen der Masse verschwindet die Krystallisation, und die ganze Masse ist gummiartig amorph. Die Salze lösen sich in Wasser, Alkohol fällt sie aus der Lösung. Mit Wasser erwärmt, zersetzen die Salze sich und bilden schwefelsaures Salz neben Zucker und Dextrin; die Zersetzung findet um so schneller statt, je höher die Temperatur; bei gelöstem Barytsalz zeigte sich bei 20° bis 25° C. auch nach mehreren Tagen noch keine Zersetzung, bei 100° C. aber schon in 6 bis 12 Stunden, es hatte sich dann aber etwas schwefelsaurer Baryt abgeschieden, und die Lösung enthielt freie Schwefelsäure; als ein mit Barytsalzlösung gefülltes zugeschmolzenes Rohr längere Zeit auf 100° C. erhitzt war, hatte sich aller Baryt als Sulphat abgeschieden; die Lösung enthielt freie Schwefelsäure, aber auch noch Stärkmehlschwefelsäure.

Chlor zersetzt die wässerige Lösung der stärkmehlschwefelsauren Salze, es bildet sich Salzsäure, neben Chlor haltender Stärkmehlschwefelsäure; Schwefelsäure wird aber hierbei nicht gebildet.

12 bis 24 Stunden auf 100° C. erhitzt, schneller bei höherer Temperatur, zersetzt das trockene Salz sich und enthält dann etwas schwefelsaures Salz. Beim stärkeren Erhitzen werden die Salze vollkommen zersetzt, sie bräunen sich, schmelzen und entwickeln unter Aufblähen saure Dämpfe, welche die Augen stark angreifen; nach Carolles entweicht hier Essigschwefelsäure.

Aus dem Bleisalz lässt sich durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die gepaarte Stärkmehlschwefelsäure abscheiden; beim Abdampfen der Lösung im Vacuum bei etwa 10° C. bleibt die Säure als weisse amorphe Masse zurück, sie ist sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und schmeckt angenehm sauer. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald schon bei 20° bis 25° C., sie enthält dann Schwefelsäure und fällt Barytsalze; bei stärkerem Erhitzen der Lösung ist die Zersetzung vollständiger, freie Schwefelsäure neben Dextrin und Zucker sind wohl die Endproducte der Zersetzung; im concentrirten Zustande schwärzt sich die wässerige Säure schon bei 100° C.

Die Zusammensetzung der stärkmehlschwefelsauren Salze ist sehr verschieden gefunden. Carolles fand, wenn Stärkmehl und Schwefelsäure nur kurze Zeit mit einander in Berührung waren, das Bleisalz bei 30° bis 40° C. getrocknet  $= \text{PbO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{36} \cdot 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ . Blieben Stärke und Säuren zuerst 36 Stunden mit einander in Berührung, so war das Bleisalz  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{24} \cdot 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ , und das Kalksalz  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{24} \cdot 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ .

Fehling stellte die Barytsalze aus einem Gemenge von 1 Thl. Stärkmehl mit 1½ bis 2, meistens mit 2½ Thln. Schwefelsäure dar; nach bald kürzerer bald längerer Einwirkung ward die Säure in Wasser gegossen, und durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt die freie Schwe-



felsäure abgeschieden; das klare Filtrat ward im Luftstrom bei 20° bis 25° C. eingedampft, dann unter der Luftpumpe ausgetrocknet, und zuletzt einige Stunden bei 100° C. getrocknet. Die Salze enthalten nach der Menge der Schwefelsäure und der Dauer der Einwirkung verschiedene Mengen organischer Substanz; beim Mischen von 1 Thl. Stärkmehl mit 2,5 Thln. Säure enthielt das nach dem Verdünnen der Säure mit Wasser dargestellte Barytsalz auf 1 Aeq. Baryt

nach 12stündiger Einwirkung			— 12 Aeq. Kohlenstoff		
„ 24	„	„	— 20	„	„
„ 36	„	„	— 28	„	„
„ 48	„	„	— 32	„	„
„ 60	„	„	— 40	„	„

In allen diesen Salzen liess sich kein Dextrin oder Zucker nachweisen. Bleibt dagegen die Säure 6 bis 8 Tage mit dem Stärkmehl in Berührung, so enthält die Flüssigkeit jetzt deutlich Zucker und Dextrin, auf 1 Aeq. BaO kamen dann aber auch mehr als 110 Aeq. C.

Die in den verschiedenen bei 100° C. getrockneten Barytsalzen mit Schwefelsäure gepaarte organische Substanz enthält Wasserstoff und Sauerstoff immer zu gleichen Aequivalenten, aber ihre Anzahl ist geringer als die des Kohlenstoffs, was von den Angaben Carolles' abweicht; die allgemeine Formel dieser Salze ist  $\text{BaO} \cdot \text{C}_m \text{H}_n \text{O}_n \cdot 2 \text{SO}_3$ , wo  $m$  grösser ist als  $n$ .

Die in der angegebenen Weise dargestellten Salze haben nun folgende Zusammensetzung:

$\text{BaO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_{11} \cdot 2 \text{SO}_3$	bei 100° C. getrocknet
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{O}_{14} \cdot 2 \text{SO}_3$	„ „ „
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_{16} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{SO}_3$	+ 2 aq. bei 15° C. getrocknet
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{O}_{20} \cdot 2 \text{SO}_3$	+ 3 aq. „ „ „
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{28} \text{H}_{24} \text{O}_{24} \cdot 2 \text{SO}_3$	+ 4 aq. „ „ „
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{32} \text{H}_{26} \text{O}_{26} \cdot 2 \text{SO}_3$	+ 3 aq. „ „ „
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{30} \text{O}_{30} \cdot 2 \text{SO}_3$	+ 4 aq. „ „ „
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{40} \text{H}_{32} \text{O}_{32} \cdot 2 \text{SO}_3$	bei 100° C. getrocknet
$\text{BaO} \cdot \text{C}_{44} \text{H}_{38} \text{O}_{38} \cdot 2 \text{SO}_3$	„ „ „

Ob die Salze Gemenge sind oder nicht, ist allerdings nicht direct erwiesen; es liess sich aber weder Zucker noch Dextrin darin nachweisen, und auffallend ist es, dass ohne Ausnahme bei allen Untersuchungen die Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff auf  $2 \text{SO}_3$  sich durch 4 theilbar zeigte; mit der Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff steigt die Differenz zwischen dem Werthe von  $\text{C}_m$  und  $\text{H}_n$ .

Kalinowsky erhielt abweichend von Carolles und Fehling Verbindungen, in welchen Wasserstoff und Sauerstoff nicht zu gleichen Aequivalenten enthalten sind; bei längerer Einwirkung der Säure erhielt er ein Kalksalz:  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{28} \text{H}_{27} \text{O}_{23} \cdot 2 \text{SO}_3$ ; nach 7tägiger Einwirkung der Säure erhaltenes Salz, vom Zucker durch Alkohol befreit, gab  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{32} \text{H}_{32} \text{O}_{31} \cdot 2 \text{SO}_3$ . Unter welchen Umständen diese Producte entstanden, ist nicht genau angegeben.

Fe.

Stahl s. unter Eisen.

Stahl, pseudovulcanischer, wurde ein von Mossier unter Erdblanderzeugnissen gefundenes Kohlenstoff enthaltendes Eisen

von dem Fundorte la Bouiche im Allier-Departement in Frankreich, genannt, welches, nach Haüy das specifische Gewicht = 7,441 hat und nach Godon de St. Memin <sup>1)</sup> 94,5 Eisen, 4,3 Kohlenstoff, 1,2 Phosphor enthält. K.

Stahl's Eisentinctur, *Tinctura martis alkalisata Stahlii*, eine jetzt kaum noch gebräuchliche Lösung von Eisenoxydhydrat in kohlen-saurem und salpetersaurem Kali, eine dunkelbraunrothe fast undurch-sichtige Flüssigkeit bildend, von herbem und alkalischem Geschmack. Man erhält diese jetzt kaum noch gebräuchliche Tinctur durch Auf-lösen von Eisenfeile in ziemlich starker Salpetersäure; diese Lösung wird mit überschüssiger Lösung von kohlen-saurem Kali versetzt, wobei sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder löst. Die Lösung zersetzt sich beim Verdünnen mit Wasser wie beim Erhitzen leicht un-ter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Fe.

Stahlantimonglanz, syn. Jamesonit.

Stahlkobalt wird ein faseriger Speiskobalt von Hamburg im Siegenschen genannt <sup>2)</sup>.

Stahlkugeln, Eisenkugeln, Eisenweinstein, Wein-saures Eisenoxyd- (oxydul-) Kali, *Globuli tartari martiales s. martiati*, *Tartarus ferratus s. chalybeatus*, s. *martiatus*, s. *fer-ruginosus*, *Mars solubilis*, *Ferro-kali tartaricum*, *Tartras ka-llico-ferrieus*, *Tartras potassae et Oxydi ferri*.

Der Eisenweinstein ist zuerst im Anfange des 17ten Jahrhunderts von Angelus Sala beschrieben; die Stahlkugeln sind in der Mitte des 18ten Jahrhunderts in Gebrauch gekommen.

Die Darstellung und Zusammensetzung dieses pharmaceutischen Präparats ist verschieden, je nachdem es zum innerlichen oder äusser-lichen Gebrauche dient.

Der reine Eisenweinstein, zum innerlichen Gebrauch, wird nach der älteren preussischen Pharmakopöe, 3te Auflage, auf folgende Art bereitet: anderthalb Unzen Eisenchloridlösung von 1,495 specif. Ge-wicht werden verdünnt und mit Aetzkalilauge gefällt. Den gut aus-gewaschenen Niederschlag mischt man mit einer Unze gereinigtem Weinstein und 8 Unzen Wasser und kocht bis zur Hälfte ein. Bei ge-lindem Feuer wird hierauf die Masse zum dünnen Extract abgedampft. Nach dem Erkalten mischt man letzteres mit 3 Unzen destillirtem Wasser, filtrirt, dampft in gelinder Wärme zur Trockne ab und be-wahrt das grünliche Product in gut verschlossenen Gläsern auf.

Die sogenannten Stahlkugeln, ein unreineres Präparat, wer-den zu Bädern angewendet. Die Vorschriften zur Bereitung der-selben sind in den verschiedenen Pharmakopöen ziemlich überein-stimmend. Nach der 6ten Auflage der preussischen Pharmakopöe sollen 1 Thl. Eisenfeile und 4 Thle. gepulverter roher Weinstein in einem irdenen Gefässe mit gemeinem Wasser zum Brei angerührt werden; derselbe wird unter öfterem Umrühren und mehrmaligem Er-satz des verdampften Wassers so lange digerirt, bis die Masse gleich-artig schwarz erscheint, und eine Probe davon sich in Wasser mit

<sup>1)</sup> Journ. de phys. T. LX, S. 340. — <sup>2)</sup> Schnabel, Verhandl. d. nat. V. d. preuss. Rheinl. 1850, S. 158.

dunkelgrüner Farbe auflöst. Sie wird alsdann an einem mässig warmen Orte vollkommen ausgetrocknet, zu einem gröblichen Pulver zerrieben und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Ebenso lautet die Vorschrift der hannoverschen Pharmakopöe, mit dem Unterschiede, dass die noch feuchte Masse in Kugeln von 1 bis 2 Loth geformt und darnach völlig ausgetrocknet wird. Die württembergische Pharmakopöe lässt statt des rohen Weinstein gereinigten, und statt des gemeinen Wassers destillirtes nehmen. Uebrigens ist das Verfahren dasselbe. Noch andere Vorschriften geben das Verhältniss von Eisen zum Weinstein wie 1 : 3 oder wie 1 : 6.

Der aus Eisenoxydhydrat und Weinstein bereitete *Tartarus martius* stellt eine dunkelgrüne spröde glänzende Masse dar, die nach dem Zerreiben gelblich ist, einen milden süsslich eisenhaften Geschmack hat, und an der Luft etwas feucht wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich mit dem Geruch nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt ein Gemenge von Eisenoxyd oder Oxydul und kohlensaurem Kali. Sie löst sich nicht in Weingeist, aber leicht und klar in kaltem Wasser. Die Lösung ist im verdünnten Zustande gelblich, concentrirt dunkelgelbgrün und röthet Lackmuspapier stark. Durch Aetzkali wird sie dunkelbraun gefärbt, aber nicht gefällt, durch Kochen entsteht ein Niederschlag, der, wenn die Auflösung verdünnt war, aus braunem Eisenoxydhydrat, war sie concentrirt, aus braunschwarzem Eisenoxydoxydul besteht. Kohlensaures Natron färbt die Lösung grünlich braun. Aetzammoniak bringt auch beim Kochen keine Trübung hervor, die Flüssigkeit bleibt braun und klar, ein geringer Zusatz von Salzsäure erzeugt aber einen braunen Niederschlag, der sich durch mehr Salzsäure wieder auflöst und wahrscheinlich aus basisch-weinsaurem Eisenoxyd besteht. Essigsaures Natron färbt die Flüssigkeit dunkel rothbraun, bewirkt aber selbst beim Kochen und mit Zusatz von Salzsäure keinen Niederschlag. Von phosphorsaurem Natron wird sie dunkel olivengrün, ohne sich selbst beim Kochen zu trüben, wird aber nun noch essigsaures Natron hinzugefügt, so entsteht ein grünlichweisser Niederschlag, der alles Eisen enthält. Wird die erwärmte Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron und etwas Salzsäure gemischt, so bildet sich alsbald ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd; vermehrt man die Menge des phosphorsauren Natrons und der Salzsäure und setzt nun noch essigsaures Natron hinzu, so scheidet sich beim Kochen alles Eisenoxyd als weisses phosphorsaures Salz ab, das Eisenoxydul bleibt gelöst und wird in dem Filtrat an dem grünlichen Niederschlage erkannt, welchen Aetzkali, an dem hellblauen, den Kaliumeisencyanür hervorbringt. Kaliumeisencyanid erzeugt in der Lösung des Eisenweinsteins sogleich einen starken blauen Niederschlag, der durch einige Tropfen Salzsäure noch sehr vermehrt wird. Kaliumeisencyanür färbt dieselbe anfangs nur grün, aber auf Zusatz von Salzsäure bildet sich ein starker Niederschlag von Berlinerblau, der dem Volumen nach fast ein Viertel mehr beträgt, als der durch Kaliumeisencyanid. Gallusäpfelinfusion färbt die Auflösung dunkelblau und macht sie undurchsichtig, durch Essigsäure wird sie nicht klar. Schwefelwasserstoffwasser erzeugt sofort eine grauschwarze Trübung; Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bringt einen schwarzen Niederschlag hervor, doch wird nicht alles Eisen gefällt.

Die nach Vorschrift der Pharmakopöen aus Eisen und Weinstein dargestellten Stahlkugeln bilden eine pechartig schwarze Masse, die



an der Luft etwas feucht wird. Sie löst sich nicht vollständig in Wasser, sondern es bleibt ein Rückstand, welcher bei dem vorgeschriebenen Ueberschuss des Metalls aus Eisen, Eisenoxydhydrat und dem in dem Vorstehenden schon besprochenen unlöslichen Antheil des Eisenweinsteins besteht, auch wohl weinsauren Kalk aus dem Weinstein enthält. Die filtrirte Lösung ist dunkelbraun, schmeckt fade, schwach süsslich, wenig nach Eisen. Bei Zusatz von wenig Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure schlägt sich Eisenoxydhydrat daraus nieder, die überstehende Flüssigkeit schmeckt dann säuerlich und stark nach Eisen. Weinsäure giebt einen Niederschlag von Weinstein, durch Alkohol wird eine zähe Masse abgeschieden, das kaum noch gefärbte Filtrat enthält sehr wenig Eisen.

Bereitet man Eisenweinstein nach der älteren preussischen Pharmakopöe aus Eisenoxydhydrat und Weinstein, so bekommt man zunächst eine dunkelbraune Lösung, in welcher sich aber durch Kaliumeisencyanid ein Gehalt von Eisenoxydul nachweisen lässt. Es ist wahrscheinlich, dass die Weinsäure einen Theil Eisenoxyd reducirt und sich dabei in flüchtige Producte verwandelt. Die Lösung reagirt sauer, was um so natürlicher ist, da, nach Marsson, das vorgeschriebene Verhältniss von Eisenoxydhydrat bei weitem nicht ausreicht, den Weinstein zu sättigen. Von diesem bleibt daher auch etwas ungelöst. Beim Abdampfen wird sie immer mehr grün, zuletzt bleibt eine grünbraune harzartige Masse, die sich in Wasser nicht mehr klar löst, sondern einen gelblichen Absatz bildet. Marsson gelang es erst nach 16maligem Eindampfen und Wiederauflösen eine vollkommen klar lösliche Substanz zu erhalten, die, bei 100° C. getrocknet, in zwei Analysen 25,57 und 25,44 Proc. Eisenoxyd und 27,03 und 26,98 Proc. Kali lieferte. Dulk <sup>1)</sup> fand in dem nach der preussischen Pharmakopöe bereiteten *Tartarus ferruginosus* 31,49 Proc. Kali, 13,06 Proc. Eisenoxyd und 55,48 Proc. Weinsäure; Wittstein <sup>2)</sup> erhielt mit überschüssigem Eisenoxydhydrat ein Product, welches er durch die Formel  $4 \text{K O} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{FeO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  ausdrückte. Man sieht, dass auch dies Präparat keine constante Zusammensetzung hat.

Wittstein <sup>3)</sup> giebt folgende Erklärung von dem Vorgange bei der Bereitung der Stahlkugeln aus metallischem Eisen und Weinstein. Werden diese Körper unter Wasserzusatz mit einander digerirt, so entsteht durch Wasserzersetzung unter Entwicklung von Wasserstoffgas Eisenoxydul, welches mit der freien Säure des Weinstein's neutrales weinsaures Salz bildet. Der grösste Theil dieses Salzes schlägt sich nieder, der geringere bleibt mit neutralem weinsauren Kali in Auflösung. Auf 1 Thl. Eisen sind aber 6 Thle. Weinstein erforderlich. Nimmt man das gewöhnlich vorgeschriebene Verhältniss von 1:4, so verwandelt sich das überschüssige Eisen theilweise in Oxyduloxyd und der Rest bleibt als Metall im Präparate. Das weinsaure Eisenoxydul verwandelt sich durch Einfluss der Luft nach und nach in basisch-weinsaures Eisenoxyd,  $2(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ , und giebt dabei die Hälfte seiner Säure ab, aus der gleichfalls durch den atmosphärischen Sauerstoff flüchtige Producte gebildet werden, die entweichen. Diese Ver-

<sup>1)</sup> Commentar zur preuss. Pharmakopöe. 3te Aufl. Bd. II, S. 827. — <sup>2)</sup> Buchner's Repert. [2.] Bd. XXXVII, S. 145 ff. — <sup>3)</sup> Vierteljahresschrift f. Pharm. Bd. I, S. 17 ff.

änderung wird durch Wärme beschleunigt. In dem Maasse wie das neutrale Eisenoxydulsalz sich höher oxydirt, verschwindet der Niederschlag, den es gebildet, es entsteht ein leicht lösliches Tripelsalz,  $8\text{KO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{FeO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ , welches der Flüssigkeit eine grünlich schwarze Farbe ertheilt. Diese Tripelverbindung bildet im trockenen Zustande eine schwärzliche glänzende luftbeständige Masse, zerrieben ein grünlich gelbes Pulver. Die Lösung derselben zersetzt sich in der Wärme in der Art, dass eine an weinsaurem Eisen reiche Verbindung niederfällt, eine an weinsaurem Kali reichere aufgelöst bleibt. Diese Zersetzung nimmt gleich nach Entstehung des Tripelsalzes ihren Anfang. Das unlösliche Product derselben enthält Eisenoxydul und Oxyd im Verhältniss  $= 1 : 3$ , wie sie im Tripelsalze vorkommen.

Wird die Digestion so lange fortgesetzt, dass alles anfänglich gebildete Eisenoxydulsalz in die Tripelverbindung übergegangen ist, so enthält das unlösliche Zersetzungsproduct der letzteren Eisenoxydul und Eisenoxyd im Verhältniss  $= 1 : 3$ . Im anderen Fall findet sich im Absatz noch weinsaures Eisenoxydul, und das Verhältniss ist ein anderes.

Das lösliche Zersetzungsproduct des Tripelsalzes ist wegen seines vorwiegenden Gehalts an neutralem weinsauren Kali sehr hygroskopisch, Eisenoxydul und Oxyd finden sich darin, wie in dem unlöslichen Zersetzungsproduct im Verhältniss  $= 1 : 3$ .

Wird die Digestion noch über die Bildung des Tripelsalzes hinaus fortgesetzt, so vermehrt sich der eisenhaltige Absatz, doch bleibt stets eine gewisse Menge Eisen in Auflösung. Wittstein erhielt durch Eintrocknen einer sich nicht mehr trübenden Lösung eine sehr hygroskopische Masse, welche nach der Formel  $16\text{KO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{FeO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  zusammengesetzt war.

Aus dem Vorhergehenden ist es klar, dass man bei der Veränderlichkeit des Products nicht erwarten kann, für die Zusammensetzung der Stahlkugeln feste Formeln zu finden. In der That beansprucht dies auch Wittstein für die von ihm gegebenen Formeln nicht. Versuche von Marsson <sup>1)</sup> bestätigen es gleichfalls, dass bei mehrfach abgeänderter Bereitungsweise keine constante Verbindung erhalten werde. Aus diesen Versuchen geht ferner hervor, dass, wie auch Wittstein angiebt, eine theilweise Zersetzung der Weinsäure stattfinden müsse, und dass das von den Pharmakopöen gewöhnlich vorgeschriebene Verhältniss des Eisens zu gross sei. Zur Ermittlung der Quantität von Eisen, welche von einer bestimmten Menge Weinstein aufgelöst wird, brachte Marsson eisernen Clavierdraht in einen Brei von reinem Weinstein mit Wasser und digerirte bei verschiedenen Temperaturen. Die Menge des gelösten Eisens wurde durch den Gewichtsverlust des Drahtes bestimmt. Bei folgenden Versuchen lösten 100 Thle. Weinstein

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Theile Eisen	19,20	14,02	29,13	18,57	21,11	20,94
in Tagen . .	15	25	25	22	23	22

Bei I. war die Temperatur ungleich, zuweilen dem Siedepunkte nahe, die Wassermenge gering. Das verdunstende Wasser wurde ersetzt. Bei II. wurde die ungleiche Hitze des Sandbades in Anwen-

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 2 R. Bd. LIII, S. 169 ff.

dung gebracht. Bei III. ein breiartiges Gemisch von Wasser und Weinstein, die Temperatur gewöhnlich, nur zuletzt fast bis zum Sieden gesteigert. Bei IV. das Gemisch breiartig, die Temperatur wenig erhöht. Bei V. das Gemisch gleichfalls breiartig, die Temperatur zwischen 16° bis 28° C. Bei VI. dünnes breiartiges Gemisch, die Temperatur zwischen 20° bis 50° C.

In allen Fällen liess sich die Bildung zweier verschiedener Verbindungen wahrnehmen, von denen die eine unlöslich, die andere löslich war. Das Gemenge beider Verbindungen wurde zur Trockne gebracht und die Gewichtszunahme ermittelt, welche der Weinstein durch die Aufnahme von Eisen erhalten hatte. Auf 100 Thle. Weinstein berechnet, ergaben sich an Eisenweinstein

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
101,25	88,49	107,12	99,70	107,87	105,84.

Der Wassergehalt des Weinsteins beträgt 4,76 Procent. Rechnet man diese ganze Menge ab und nimmt, z. B. bei Versuch V. an, dass die 21 Proc. aufgelöstes Eisen nur in Oxydul verwandelt seien, während doch in Wahrheit eine namhafte Menge in Oxyd übergeht, so würde dies eine Gewichtszunahme von 6,5 Proc. betragen, die Ausbente an Eisenweinstein müsste demnach  $127,50 - 4,67 = 122,83$  sein, während doch nur 107,87 erhalten wurden. Bei den anderen Versuchen ist dies Verhältniss noch auffallender; statt einer Gewichtszunahme des Weinsteins stellt sich sogar eine Gewichtsabnahme heraus. Es erklärt sich dies durch eine Zersetzung der Weinsäure, die irgend wie stattgefunden hat.

Marsson benutzte die Producte der fünf letzten Versuche, um das Verhältniss von Löslichem und Unlöslichem in denselben zu bestimmen. Sie wurden mit kaltem Wasser ausgezogen, das Filtrat abgedampft, bei 100° C. getrocknet und gewogen. In Procenten ausgedrückt gab:

II.	III.	IV.	V.	VI.
53,92	51,71	65,51	64,48	58,43 lösliches Salz.

Der unlösliche Antheil scheint, nach Marsson, von sehr veränderlicher Zusammensetzung. Er bestimmte in Producten verschiedener Bereitung den Kali- und Eisengehalt und erhielt

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Eisenoxyd	34,39	35,62	35,54	34,82	37,39	37,48
Kali. . .	21,59	19,01	19,33	20,55	17,26	17,19

Eben so wenig zeigte sich eine constante Zusammensetzung bei dem löslichen Antheil des Eisenweinsteins verschiedener Bereitungen. Bei vier- bis fünfmal wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen scheidet sich immer noch etwas Unlösliches ab. Marsson setzte es so lange fort, bis das Endproduct sich völlig klar in Wasser löste, und erhielt nun in vier Versuchen aus der bei 100° C. getrockneten Masse

	I.	II.	III.	IV.
Eisenoxyd	23,07	23,06	25,39	25,96 Proc.
Kali. . .	30,40	30,36	29,08	29,53 „

Die Auflösung des Eisens bei Bereitung der Stahlkugeln wird, nach Henle, sehr beschleunigt, wenn man einige Silbermünzen in die mit Wasser angerührte Masse legt oder wenn sie in einer Silberschale vorgenommen wird.

Nicht bloss der Weinstein löst Eisenoxydhydrat und metallisches



Eisen auf, sondern auch das neutrale weinsaure Kali. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rothe Lösung, getrocknetes erst beim Kochen und unter schwacher Gasentwicklung. Das metallische Eisen macht die Lösung des weinsauren Kalis alkalisch. Wp.

Stahlstein wird wohl der Spatheisenstein genannt, weil er zur Stahlfabrikation verwendet wird.

Stahlwasser, Eisenwasser, heissen die an Eisen reicheren Säuerlinge; bekannt sind namentlich die von Pyrmont, Spaa u. a.

Stahlweinstein s. Stahlkugeln.

Stalagmiten und Stalaktiten, Namen, welche dieselben Gestalten bezeichnen, die man mit dem deutschen Namen Tropfsteine benennt, deren Gestalten kegel- oder zapfenförmig sind. Wenn nämlich Minerale, wie besonders häufig der Kalkspath, durch Absatz aus an Gesteinswänden herabträufelnden Flüssigkeiten entstehen und dadurch kegel- oder zapfenförmige Gestalten erzeugt werden, so sind die im Aeussern gleichen Formen nach der Art ihres Vorkommens als Stalaktiten und Stalagmiten unterschieden worden. Stalaktiten nämlich nennt man derartige Gebilde, wenn sie von der Decke oder den Wänden der Höhlen herabhängen, wodurch das dickere Ende angewachsen ist und das dünnere nach unten herabhängt, Stalagmiten aber nennt man solche Gebilde, wenn sie auf dem Boden der Höhlen sich absetzend mit dem dickeren Ende unten aufgewachsen sind und das dünnere Ende nach oben frei ausgeht. Nimmt man auf diesen Unterschied keine Rücksicht, so gebraucht man für beide den Namen Stalaktiten, bezeichnet aber auch mit dem Ausdruck stalaktitische oder tropfsteinartige Gestalten nicht allein die kegel- und zapfenförmigen Gestalten, sondern noch andere dazu, wenn nur die Entstehungsweise dieselbe ist. Stalaktiten im Allgemeinen sind in ihrem Innern entweder krystallinisch oder kryptokrystallinisch bis amorph, haben eine krummflächige Oberfläche und zeigen oft im Innern eine schalige Absonderung, welche der äusseren Fläche parallel ist. Sind Stalaktiten krystallinisch, so sind die verwachsenen, meist linearen Krystalloide um die Achse, welche die Längsrichtung ausdrückt, strahlenförmig gruppiert, seltener sind die Stalaktiten im Innern krystallinisch-körnig. Bei manchen Stalaktiten ist im Innern längs der Achse eine Höhlung, wodurch die zapfen- oder cylindrischen oder kegelförmigen Gestalten hohle Röhren mit mehr oder minder dicken Wänden darstellen. K.

Stambaster oder Bastre. Unter diesem Namen kommt sehr unreiner Rohzucker in besonders grossen Hüten in Handel.

Stangenkohle wurde der stänglig abgesonderte Anthracit genannt, welcher gerade oder gebogen stänglig, mehr oder weniger regelmässig prismatisch, zum Theil mit einer Querabsonderung, nahezu rechtwinklig gegen die Hauptrichtung vorkommt und früher zu der Ansicht Veranlassung gab, den Anthracit für krystallinisch zu halten, was er jedoch nicht ist. Der stänglige Anthracit hat muschligen Bruch, ist eisen- bis pechschwarz und hat einen halbm metallischen Glanz, der sich zum Theil dem Wachsglanze nähert. K.

Stangenschörl s. Turmalin.

Stangenschörl, weisser, s. Topas.

Stangenschwefel, Schwefelstangen, s. unter Schwefel.

Stangenspath s. Baryt.

Stängenstein s. Topas.

Stannäthyl, Stannmethyll etc., s. unter Zinnradicale, organische.

Stannin, Zinnkies, hexaëdrischer Dystom - Glanz, Schwefelzinn, *Etain sulfuré*, *Sulphuret of Tin*, *Tin-Pyrites*, *Bel-metal ore*, *Or missif natif*, *Etain pyriteux*. Die verschiedenen Analysen des Stannin aus Cornwall von Klaproth<sup>1)</sup>, von Kudernatsch<sup>2)</sup>, und von J. W. Mallet<sup>3)</sup>, des Stannin von Zinnwald in Böhmen von C. Rammelsberg<sup>4)</sup> haben zu der Formel  $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2 + 2\text{RS} \cdot \text{SnS}_2$  geführt, wobei RS wesentlich FeS und ZnS ist. Tesseral krystallisirend, jedoch seltener in deutlichen Krystallen, Hexaëdern, meist derb und eingesprengt in krystallinisch-körnigen Aggregaten, mit Spuren von Blätterdurchgängen nach den Flächen des Hexaëders und Rhombendodekaëders und mit unebenem bis kleinsmuschligem Bruche. Gelblichstahlgrau, in Speis- oder Messinggelb geneigt, metallisch glänzend, undurchsichtig, mit schwarzem Strichpulver, der Härte = 4,0 und dem specif. Gewichte = 4,3 bis 4,5. Vor dem Löthrohre auf Kohle zu einer grauen spröden auf Kupfer und Eisen reagirenden Kugel schmelzbar, in der Nähe der Probe einen weissen Beschlag von Zinnoxid absetzend; die Kugel giebt mit Soda und Borax ein blasses, nicht ganz geschmeidiges Kupferkorn; im Glasrohre erhitzt, giebt er einen weissen Rauch und schweflige Säure. Durch Salpetersäure wird er leicht zersetzt, Zinnoxid und Schwefel abscheidend, während die Lösung blau gefärbt ist. Das seltene Mineral hat sich bis jetzt besonders in Cornwall in England und bei Zinnwald in Böhmen gefunden. K.

Stanniol, Zinnfolie, s. unter Zinn.

Stannit wurde von Breithaupt<sup>5)</sup> das sogenannte weisse Zinnerz aus Cornwall genannt, welches derb vorkommend Spuren von zwei schiefwinklig sich schneidenden Blätterdurchgängen zeigt, klein- bis flachmuschligem Bruch hat. Der Stannit ist gelblich weiss bis blass isabellgelb, wenig wachsartig glänzend mit Hinneigung zum Diamantganz, an dünnen Kanten durchscheinend, hat gelblich weisses Strichpulver, die Härte etwas unter der des Quarzes und das specif. Gewicht = 3,533 bis 3,558. Das vor dem Löthrohre unschmelzbare Mineral enthält nach Plattner ausser 36,5 Proc. Zinnoxid Kieselsäure und Thonerde, nach G. Bischof<sup>6)</sup> 51,57 Proc. Kieselsäure, 38,91

<sup>1)</sup> Dessen Beiträge Bd. V, S. 230. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXIX, S. 149. —

<sup>3)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XVII, p. 33. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXVIII, S. 518 und Bd. LXXXVIII, S. 603. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXIX, S. 435. — <sup>6)</sup> Jahrb. v. Leonh. f. Min. 1855, S. 841.

Zinnoxid, 4,53 Thonerde, 3,55 Eisenoxyd, 0,16 Kalk, 0,43 Glühverlust, und findet sich als Pseudomorphose nach Orthoklas. K.

Stannum wird erst seit dem 4. Jahrhundert für Zinn gebraucht, früher bezeichnete es eine Bleilegirung (so bei Plinius) oder das beim Ausschmelzen der Bleierze erhaltene meist Silber haltende Blei (Kopp).

Stanzait, syn. Andalusit.

Starre Körper s. unter Aggregatform, 2te Aufl. Bd. I, S. 380.

Stapelia. Eine am Cap einheimische, zu den Apocynen gehörende Pflanzengattung; Bernap<sup>1)</sup> bemerkt, dass aus der *St. hirsuta* nach dem Ritzen mit einem Messer ein wasserheller schleimiger Saft ausfließt, der an der Luft zu einer amorphen Masse erhärtet. Dieser Saft enthält einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Bitterstoff.

Staphisagriasäure. Nach Hofschläger's<sup>2)</sup> bis jetzt nicht weiter bestätigter Angabe enthält der Samen von *Delphinium Staphis agria*, eine weisse krystallinische sublimirbare Säure, welche brechen-erregend wirkt. Die unvollständigen Angaben sind kein Beweis für die Existenz einer eigenthümlichen Säure.

Staphisagrin nennt Couërbe einen scharf schmeckenden Körper, der, nach ihm, neben Delphinin in dem Samen von *Delphinium Staphis agria* enthalten ist. Aus der Analyse von Couërbe (72,7 Kohlenstoff, 8,7 Wasserstoff und 5,8 Stickstoff) berechnet sich die Formel  $C_{30}H_{21}NO_4$ . Es scheint nicht, dass dieser Körper schon ganz rein dargestellt ist, und in sofern ist es die Frage, ob das Staphisagrin auch ein eigenthümlicher Körper ist. Es wird aus dem Samen von *D. Staphis agria* bei der Darstellung des Delphinins (s. d. Art.) erhalten, wenn man das durch Ausziehen der Samen mit Alkohol, Behandeln des Extracts mit verdünnten Säuren und Thierkohle erhaltene unreine Delphinin zuerst in schwefelsäurehaltendem Wasser löst, mit verdünnter Salpetersäure einen schwarzen harzartigen Körper fällt, dann filtrirt mit Alkali niederschlägt, den Niederschlag in Alkohol löst und den beim Abdampfen bleibenden Rückstand mit Aether auszieht, welcher das Staphisagrin zurücklässt. Es ist ein schwach gelblich gefärbter Körper, der einen scharfen Geschmack hat, in Wasser und in Aether fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Er löst sich in Säuren, aber ohne sie zu neutralisiren. Chlor zersetzt ihn, Salpetersäure verwandelt ihn beim Erhitzen in einen bitteren harzartigen Körper. Fe.

Staphisaïn, syn. Staphisagrin.

Stassfurtit nannte G. Rose<sup>3)</sup> ein für dichten Boracit gehaltenes Mineral, welches in dem Steinsalzgebirge bei Stassfurt in der preussischen Provinz Sachsen erbohrt wurde und worüber C. J. B. Karsten<sup>4)</sup> die ersten Nachrichten gab. Der Stassfurtit ist weiss ins Gelbliche,

<sup>1)</sup> Buchner's Repert. d. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 95. — <sup>2)</sup> Brandes' Archiv. Bd. XIX, S. 160. — <sup>3)</sup> Monatsber. d. Berl. Akad. Febr. 1856. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 557.



hat die Härte = 4,0 bis 5,0 und das specif. Gewicht = 2,913, ebenen dichten Bruch und ist derb. G. Rose untersuchte das derbe Mineral mikroskopisch und fand, dass es mikrokrySTALLINISCH ist, ein Aggregat von prismatischen KrySTALLen darstellend, welches daher nicht mit dem tesseralen Boracit zu vereinigen war, obgleich Karsten's Analyse die Zusammensetzung gleich der des Boracits ergeben hatte. Das Mineral löste sich zerrieben in concentrirter Salzsäure bei Erwärmung mit der Spirituslampe augenblicklich auf (nach einer Mittheilung von C. Rammelsberg ist es sogar schon in reinem Wasser etwas löslich), und aus der erkalteten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit wasserhaltige Borsäure aus als ein weisser krySTALLINISCHER Niederschlag, was bei dem Boracit nicht der Fall ist. Vor dem Löthrohre schmilzt der Stassfurtit viel leichter als der durchsichtige Boracit. Sonst sind die Erscheinungen dieselben. Zuweilen decrepitiert der Stassfurtit und giebt dann im Kolben erhitzt viel Wasser, in diesem Falle ist ihm aber, wie G. Rose glaubte, eine wasserhaltige Chlorverbindung beigemengt, die mit ihm vorkommt.

Eine spätere Untersuchung Chandler's<sup>1)</sup> ergab die chemische Identität mit Boracit, die Formel:  $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{BO}_3$ , mit dem specif. Gewichte = 2,941, wogegen H. Ludwig<sup>2)</sup> Chlor und Wasser als Bestandtheile, nicht als Beimengung neben Borsäure und Magnesia fand und die Formel  $5(3 \text{MgO} \cdot 4 \text{BO}_3 + \text{HO}) + 3(\text{MgCl} \cdot \text{HO})$  aufstellte. Wegen dieser Verschiedenheit, da auch Siewert und Drenkmann<sup>3)</sup> borsäure Magnesia gefunden hatten, untersuchte Heintz<sup>4)</sup> den Stassfurtit von Neuem und fand die Stoffe wie Ludwig, wonach er die Formel  $2(3 \text{MgO} \cdot 4 \text{BO}_3) + \text{MgCl} \cdot \text{HO}$  aufstellte.

Neuerdings wurde auch von J. Potyka<sup>5)</sup>, von Siewert und Geist<sup>6)</sup> Chlor im Boracit gefunden und für denselben die Formel  $2(3 \text{MgO} \cdot 4 \text{BO}_3) + \text{MgCl}$  aufgestellt. K.

**Statice.** Eine zu den Plumbagineen gehörende Pflanzengattung, welche in der Nähe des Meeres oder von Salzquellen wächst, und viel Chlornatrium enthält. 100 Thle. lufttrockener Pflanze enthält von *St. Gmelini* = 7,7 Proc. Asche, davon sind 11,5 Thle. lösliche und 88,5 in Wasser unlösliche Salze. Von *St. suffructicosa* wurden 5,7 Proc. Asche erhalten, wovon 45,75 Proc. lösliche und 54,25 Proc. unlösliche Salze. Die in Wasser löslichen Salze enthalten in 100 Thln. von:

	Schwefelsaures Kali	Schwefelsaures Natron	Chlor- natrium	Kohlensaures Natron	Natron- hydrat
<i>Statice Gmelini</i>	22,2	29,7	29,0	7,0	—
<i>Statice suffructicosa</i>	18,4	24,8	46,0	2,7	1,2 Fe.

**Stative** nennt man Gestelle, welche in den chemischen Laboratorien gebraucht werden, um Apparate oder Theile derselben zu tragen oder in geeigneter Stellung festzuhalten. Sie müssen in der Regel so eingerichtet sein, dass man ein und dasselbe Gestell benutzen kann, um Apparate in verschiedener Entfernung von dem Fuss des Gestelles damit festzustellen. Daher steht in der Regel eine runde Stange

<sup>1)</sup> Miscellaneous chemical researches. Götting. 1856, p. 20. — <sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1858, S. 884. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. XI, 265. — <sup>4)</sup> Berlin. Akad. 1858, 673. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 433. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. XIII, S. 106.

senkrecht auf einer viereckten Platte aus Holz, welche man bisweilen der Reinlichkeit halber mit Porcellan belegt, auch Fussplatten aus Guss-eisen finden Anwendung.

Die Filtrirgestelle (Fig. 22 und 23) sind meist aus Holz gefertigt,

Fig. 22.

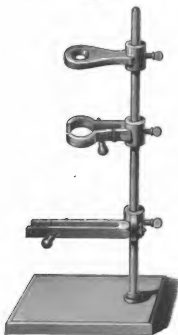


Fig. 23.



auf die senkrechte Stange schiebt sich ein Arm, der, wo er auf der Stange sitzt,  $1\frac{1}{3}$  bis 2 Zoll dick ist und eine Schraube von Holz, Knochen oder Metall trägt, welche ihn an jeder Stelle der Stange zu

Fig. 24.



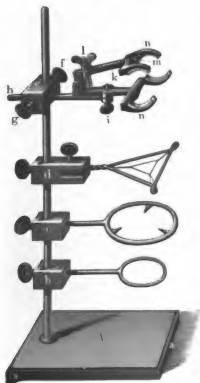
fixiren erlaubt. Der horizontal hervorstehende Theil ist dünner und mit Löchern versehen, welche in einem etwas spitzeren Winkel als der der Trichter gebohrt werden sollte. Dann lässt sich jeder Trichter durch Einschieben von etwas Löschpapier leicht darin feststellen. Es ist wichtig, dass der Theil, welcher sich auf der Stange schiebt, eine beträchtliche Dicke habe, weil das darin befindliche Loch bemerklich weiter als die Holzstange sein muss, um sich ohne Schwierigkeit jederzeit schieben zu lassen. Zieht man dann die Schraube auch fest an, so vermag dieselbe doch nicht zu verhindern, dass, wenn die Hülse schwach ist, sich der Arm bedeutend neigt, wenn ein schwerer Trichter darauf gesetzt wird. Ist aber die Hülse hoch, so kann diese Bewegung bei gleicher Weite des Loches doch nur unbedeutend sein. Auf dieselben Füße mit Holzstangen pflegt man

auch Retortenhalter (Fig. 24) und ähnliche Klemmen zu schieben, um Retorten, Kolben, Röhren in beliebiger Richtung und Höhe festzuhalten.

Sobald die Apparate complicirter werden, mehrere Schrauben haben, um die einzelnen Theile in verschiedener Weise feststellen zu können, sind sie nicht gut in Holz auszuführen. Das Anquellen des Holzes, wenn es nass wird, die grosse Reibung, welche die Schrauben darbieten, ihre Zerbrechlichkeit sind nicht wohl zu beseitigende Uebelstände. Besser als Schrauben von Holz sind solche von Knochen.

Desaga in Heidelberg fertigt aus Eisen vortreffliche Gestelle, welches er mit Lack gegen Oxydation schützt, und die Schrauben und Hülzen daran sind von Messing, damit sie nicht durch Rost leiden. Ein dieses nachgeahmtes Stativ besitzt folgende Einrichtungen. Eine gusseiserne Platte *A*, Fig. 25, hat an den beiden dem aufrechtstehenden Stabe zunächst liegenden

Fig. 25.



Ecken ein paar kleine Füsse *aa* angegossen erhalten und einen dritten an der Mitte der dem Stabe gegenüber liegenden Seite. Auf der Platte *A* steht eine etwa 1 Centimeter starke Eisenstange; auf dieselbe lassen sich verschiedene Ringe *b*, theils glatt aus runden Stäbchen gebildet und an den Arm angeschweisst, schieben, theils solche *c*, die nach innen mit drei kleinen hervorragenden Zähnen versehen sind. Schalen, Retorten u. dergl. stehen besser auf denselben als auf den runden Ringen und man hat kein Einklemmen zu befürchten. Ein dritter Arm *d* besteht aus einem 15<sup>mm</sup> langen, 6<sup>mm</sup> breiten, 6<sup>mm</sup> dicken in den Schieber eingeschraubten Eisenstäbchen, welches horizontal durch einen etwa 2<sup>mm</sup> breiten Sägeschnitt etwa 50<sup>mm</sup> tief in zwei hinten zusammenhängende Platten getheilt ist. Dieselben lassen sich durch eine kräftige Messingschraube zusammenpressen. Zwischen dieselben lässt sich auf diese Weise

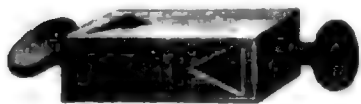
leicht jeder Draht, den man etwas platt schlägt, jeder Triangel u. s. w. festklemmen. Die Fig. 25 zeigt einen aus Eisendraht gefertigten Triangel, in dem ein zweiter kleinerer aus feinem Platindraht gespannt ist, wie solche sehr bequem zum Tragen von Platintiegeln angewandt werden, denen man die grösstmögliche Hitze durch eine Spiritus- oder Gaslampe mittheilen will; auf diese Weise findet die geringste Ableitung der Wärme statt.

Um Retorten, Kolben, Röhren von allen Formen und leicht in



jeder Richtung aufzustellen, hat Desaga sehr zweckmässige Klemmen construiert, die in Fig. 25 (s. v. S.), *h* bis *n*, abgebildet sind; der auf der senkrechten Stange verschiebbare Theil Fig. 25 *e* ist hierbei etwas abgeändert, wie es deutlicher Fig. 26 zeigt. Dieser zum Feststellen dienende Theil *e* ist ein prismatisches Stück Schmiedeeisen von etwa 22<sup>mm</sup>

Fig. 26.



Breite und Höhe und 45<sup>mm</sup> Länge, Fig. 26; es ist in verticaler und horizontaler Richtung durchbohrt und die Oeffnung dreiseitig prismatisch ausgefeilt, so dass die Basis des Prismas parallel mit den Wandungen des Eisenstückes liegt,

die Scheitel aber einander zugewendet sind. Die durch die Mitte der Basis jeder Oeffnung gehende Pressschraube drängt die durch die dreieckigen Löcher gesteckten runden Stäbe fest in den Scheitelwinkel selbst bei schwachem Anziehen, so dass die Stäbe, mögen sie sehr genau oder ganz willig durch die Löcher gehen, doch leicht ein festes rechtwinkliges Stellen der Tragarme gestatten. Für alle Schieber auf runden Stangen ist diese dreikantige Durchbohrung nicht genug zu empfehlen. Sie wird so weit gemacht, dass der Stab ganz lose hindurch geht sobald die Schraube gelöst wird; ist die Durchbohrung rund, so entsteht dadurch ein sehr unbequemes Neigen des Armes wenn er belastet wird, man mag die Schraube noch so fest anziehen, bei der dreikantigen Lochung niemals. Bei Holzgestellen ist sie etwas schwieriger anzubringen, weil das Holz gern in der Richtung der Basis der dreieckigen Bohrung spaltet. Bei metallnen Schiebern bietet es gar keine Schwierigkeit. Die Einrichtung ist sehr wenig im Gebrauch, aber eine wirklich grosse Verbesaerung, wovon sich Jeder sofort beim Gebrauch überzeugen wird.

Die Fig. 25 *e* zeigt genau die Einrichtung der Klemmen, wie dieselben Desaga anfertigt. *f* dient dazu um in beliebiger Höhe an der Gestellstange befestigt zu werden. Die Schraube *g* fixirt den runden Arm *h* und gestattet ein Vor- und Zurückschieben, sowie die Drehung um seine Achse. Die Schraube *i* lässt es zu, dass man die eigentliche Klemme *k* im Kreise drehen kann. Die Schraube *l* bestimmt die Oeffnung der Klemme; ein spiralförmig lose darum gewickelter hartgezogener Messingdraht strebt die Klemme stets zu öffnen. Diese trägt an den Spitzen ihrer Arme zwei Gabeln *m*, deren Zinken *n* etwas gebogen und mit Korkatreifen gefüttert sind. Bei *m* ist die obere Gabel drehbar.

Fig. 27.

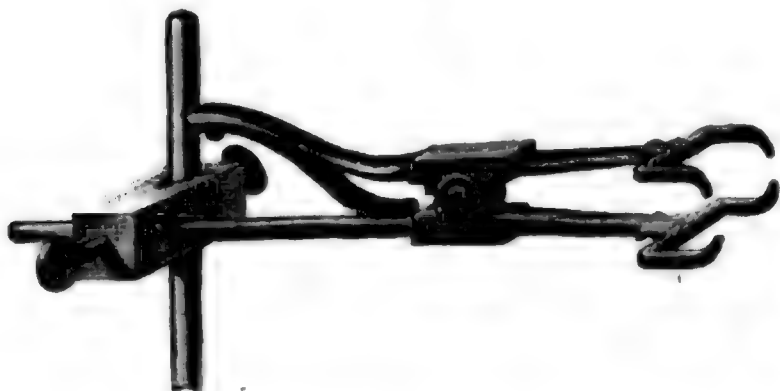
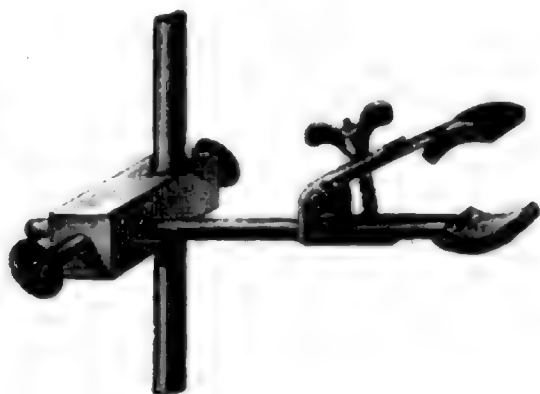


Fig. 28.



Fasst man mit dieser Klemme konische Röhren, z. B. Retortenhäse, so legt sich die bewegliche Gabel sowohl an den engeren, wie an den weiteren Theil der Röhre dicht an, und die Gabeln halten dadurch sehr fest.

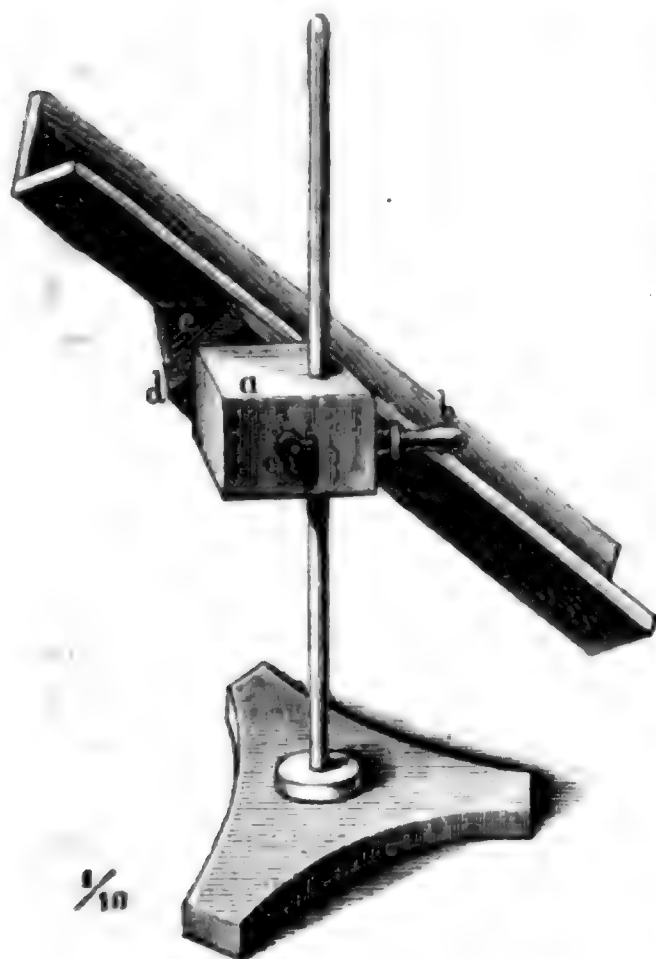
v. Babo hatte die Klemme so eingerichtet, wie Fig. 27 zeigt,

dass er dieselbe nicht durch eine Schraube, sondern durch eine Feder schliessen lässt. Es gestattet dies ein sehr rasches Herausnehmen der Retorte aus der Klemme, was bisweilen erwünscht ist.

Fig. 28 zeigt eine einfache Klemme von Desaga zum Halten von cylindrischen Röhren, Büretten, Pipetten, Kolbenhälsen u. s. w.

Mohr hat eine gute Einrichtung eines Statives, um Röhren,

Fig. 29.



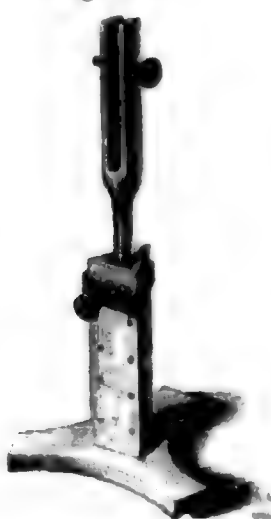
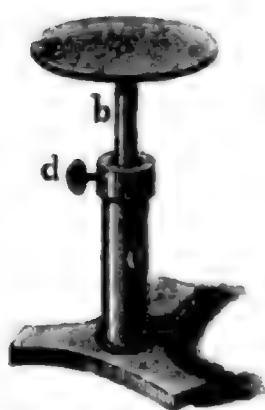
1/10

Kühlapparate u. dergl. in einer Rinne eingelegt zu tragen, angegeben (Fig. 29). Die Flügelschraube *c* zieht das Brettchen *d*, woran die Rinne mittelst des dreieckigen Stückes *e* befestigt ist, fest gegen den massiven Klotz *a* an. Die breite Berührungsfläche macht, dass man keine Drehung zu befürchten hat, auch wenn *c* nur mässig angezogen wird.

Stative, wie Fig. 30 u. 31 zeigen, sind von sehr verschiedenen Grössen in allen Laboratorien üblich. Die kleine Tischplatte ist auf einem runden Stock befestigt, der sich in der Hülse *c* durch die Schraube *d* beliebig hoch stellen lässt. Statt des Tischchens können natürlich auch auf runden Stäben befestigte Retortenhalter, Gabeln u. dergl. eingeschoben werden. Auch bei solchen Stativen wird zweckmässig statt des rund ausgebohrten Cylinders ein aus drei

Fig. 31.

Fig. 30.



zusammengeschraubten Brettchen gefertigtes Prisma, welches somit eine dreiseitig prismatische Höhlung enthält, als Hülse angewendet, es ist alsdann gut die Schraube *d* durch eine Fassung gehen zu lassen und sie mindestens 20<sup>mm</sup> vom oberen Ende des Prismas anzubringen.

Für specielle Apparate eingerichtete Stative werden an den passenden Orten beschrieben.

V.

Status nascens, *Status nascendi*, nach Weltzien, Entstehungszustand, Abscheidungsmoment. Es ist Thatsache, dass manche Körper aus einer Verbindung leichter an andere Körper übertreten, sich mit ihnen verbinden, als wenn sie mit ihnen im freien Zustande zusammenkommen; man nimmt an, dass sie im Momente, wo sie aus der einen Verbindung austreten, in die neue Verbindung eingehen, ohne

eigentlich zuerst in den freien Zustand überzugehen. Wasserstoffgas zersetzt nicht die wässerige schweflige Säure; wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und etwas schweflige Säure zugemischt, so wird die schweflige Säure zu Wasser und Schwefelwasserstoff reducirt. Schwefel und Wasserstoff verbinden sich im freien Zustande nicht mit einander, im *Status nascens* (aus Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure) entsteht Schwefelwasserstoff. Brom verbindet sich nicht leicht direct mit Wasserstoffgas, eben so wenig Jod mit Sauerstoff. Wird Jodbrom mit Wasser gemischt, so bildet sich schnell Bromwasserstoff und Jodsäure. Man nimmt hier an, dass in einzelnen Fällen der weniger elastische Zustand, in anderen Fällen der weniger dichte Zustand, den ein Körper hat in dem Augenblick, wann er sich aus einer Verbindung abscheidet, dem Eingehen neuer Verbindungen günstig sei. Man kann zur Erklärung der Erscheinungen in manchen Fällen annehmen, dass hier Substitutionen stattfinden; wird Schwefeleisen mit wässriger Säure versetzt, so kann man annehmen, dass Eisen an die Stelle des Wasserstoffs im Säurehydrat und Wasserstoff an die Stelle des Eisens im Sulfuret tritt:



Es haben hier Vertretungen stattgefunden.

Man kann ferner annehmen, dass im Moment der Abscheidung der Körper mit besonders starken oder eigenthümlichen polaren oder elektrischen Eigenschaften begabt sei, dass er sich daher leichter mit anderen Körpern verbinde. Solche Erscheinungen erkennen wir z. B. am Ozon, der sogleich die Körper oxydirt, während gewöhnlicher Sauerstoff diese Eigenschaft in weniger starkem Grade hat, oder, wie Schönbein meint, sich zuerst in Ozon verwandeln muss.

Die Erscheinung, dass Körper oft leichter aus einer Verbindung in eine andere übertreten, ist nicht zu bezweifeln; die Erklärungen sind noch ungenügend.

Fe.

Staurolith, prismatoidischer Granat, Granatit, Staurolith, Basler Taufstein, Croisette, *Pierre de croix*, *Schorl cruciforme grenatite*, krystallisirt orthorhombisch und die kurz- bis langprismatischen Krystalle bilden gewöhnlich die Combination eines orthorhombischen Prisma von  $128^\circ 42'$ , dessen scharfe Kanten durch die Längsflächen abgestumpft sind, mit den Basisflächen, wozu auch noch die Flächen eines Querdoma von  $70^\circ 46'$  kommen, welche, auf die stumpfen Prismenkanten gerade aufgesetzt, die stumpfen Combinationsecken mit der Basisfläche abstumpfen. Die Krystalle sind bis jetzt nur eingewachsen in krystallinischen Schiefen und Gneiss gefunden worden, einzeln oder unregelmässig verwachsen, sehr häufig aber als Kreuzzwillinge, wobei sich die Hauptachsen unter rechten Winkeln oder unter schiefen (fast unter  $60^\circ$ ) schneiden, zuweilen auch als Drillinge. Der Staurolith ist vollkommen nach den Längsflächen spaltbar, in Spuren nach den Prismaflächen, der Bruch ist uneben, splittrig oder muschlig. Röthlichbraun bis schwärzlichbraun, bisweilen bräunlichroth, glasglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig. Härte = 7,0 bis 7,5; specifisches Gewicht = 3,52 bis 3,75. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, in Säuren unlöslich, nur Schwefelsäure bewirkt eine theilweise Zersetzung. Das häufig vorkommende Mineral ist vielfach analysirt worden, ohne dass eine übereinstimmende Formel gefunden werden konnte; als wesentliche Bestandtheile wurden Thonerde, Kieselsäure und Eisenoxyd gefunden,



und als die beste gilt die Formel  $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ . Geringe Mengen von Magnesia, Kalk u. s. w. mögen wohl die Folge von Beimengungen sein.

Analysen des Staurolith lieferten Vauquelin<sup>1)</sup> von dem Fundorte Morbihan in der Bretagne, Klaproth<sup>2)</sup>, Jacobson<sup>3)</sup> vom St. Gotthard, derselbe<sup>4)</sup> von Airolo in Tessin, aus der Bretagne, von Polewskoi am Ural; Marignac<sup>5)</sup> vom St. Gotthard. Als eine Pseudomorphose des Staurolith ist der sogenannte Crucilith<sup>6)</sup> von Dublin anzusehen.

K.

Stauroskop nannte F. v. Kobell<sup>7)</sup> ein von ihm erfundenes optisches Instrument, welches vermittelt gewisser Polarisations-Erscheinungen die Krystallisation zu bestimmender Krystallblätter besser bestimmen lässt, als es mittelst der Turmalinzange, des Polarisationsapparates und der dichroskopischen Loupe allein geschehen kann. Es können durch dieses Instrument, dessen Einrichtung sich nicht in Kürze beschreiben lässt, nicht allein optisch-einfachbrechende und optisch-doppeltbrechende Körper, bei letzteren nicht nur die optisch-einachsigen und optisch-zweiachsigen unterschieden werden, sondern es lassen sich durch dasselbe, wie zahlreiche Beobachtungen es bis jetzt ergeben haben, auch die orthorhombischen, klinorhombischen und anorthischen Krystallisationen unterscheiden und die einzelnen Gestalten durch gewisse Erscheinungen zum Theil erkennen. Eine Erweiterung dieses Instrumentes wurde durch die Verbindung mit Haidinger's dichroskopischer Loupe erzielt, um die Complementärbilder des Stauroskopes sehen zu können, welche Vorrichtung den Namen Complementär-Stauroskop erhielt.

K.

### Staurotid, syn. Staurolith.

Stearen hat Rowney<sup>8)</sup> einen festen Körper genannt, den er durch trockene Destillation von Stearinsäure mit Kalk erhielt, seine Formel ist  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}$  oder wahrscheinlicher  $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{O}_2$ . Diese Formel dürfte jedoch noch durch weitere Untersuchungen zu bestätigen sein.

Rowney destillirte käufliche Stearinsäure mit der Hälfte ihres Gewichtes an Kalk in eisernen Gefässen im Sandbad; aus dem Destillat schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die nach dem Schmelzen mit Aether gemischt, und dann nach dem Erkalten abgepresst wurden. Diese Reinigung ward einige Mal wiederholt, dann wurde die Masse noch aus Aether umkrystallisirt. Man erhält so weisse tafelförmige Krystalle, die sich in siedendem Alkohol, leichter noch in Aether lösen, sie schmelzen bei  $76^\circ\text{C}$ . und erstarren bei  $72^\circ\text{C}$ . Dieser Körper wird durch kochende Salzsäure nicht zersetzt, concentrirte Schwefelsäure verkohlt ihn beim Erhitzen, mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt, zersetzt er sich und bildet eine flüchtige ölige Säure.

Brom wirkt auf das geschmolzene Stearen schnell ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff, und es bildet sich ein rothes unter Wasser krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Abwaschen mit wässrigem Ammoniak und kaltem Alkohol, Lösen in kaltem Aether und freiwilliges

<sup>1)</sup> Journ. des mines, Nro. 53, p. 354. — <sup>2)</sup> Dessen Beitr. Bd. V, S. 83 u. 85. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 419. — <sup>4)</sup> Ebend. Bd. LXVIII, S. 414. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. T. XIV, p. 50. — <sup>6)</sup> Kenngott's Uebers. 1853, S. 98. — <sup>7)</sup> Münchener gelehrte Anz. 1855, Bd. XL, S. 146 u. 154; Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 320; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 389. — <sup>8)</sup> Chem. Soc. Qu. J. T. VI, p. 97; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 285.

Verdampfen wird Bromstearen in büschelförmig vereinigten federartigen Krystallen erhalten, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen, welche bei 43° bis 45° C. schmelzen<sup>1)</sup>.

Jod wirkt selbst beim Schmelzen nicht auf Stearen ein.

**Stearerin.** Das in der Wolle der Merinoschafe enthaltene Fett ist, nach Chevreul<sup>2)</sup>, ein Gemenge von einem flüssigeren und einem festeren Fett, ersteres nennt er Elaërin, letzteres Stearerin; dieses soll bei 60° C. schmelzen, bei 15° C. sich in 100 Thln. Alkohol von 0,805 lösen, wodurch es sich von dem viel leichter löslichen Elaërin trennen lässt. Das Stearerin giebt mit Kalilauge eine Emulsion; bei längerer Einwirkung einer starken Kalilauge wird es verseift; die entstehende Seife enthält stearerinsaures Kali, welches aber ungelöst bleibt und in seinen Eigenschaften sich mehr einer Harzverbindung als einer eigentlichen Seife ähnlich verhält. Ob dieser Körper wirklich ein eigenthümlicher ist oder ein Gemenge verschiedener Substanzen, welche Producte sich bei der Einwirkung bilden, das sind lauter noch zu beantwortende Fragen. *Fe.*

**Stearerinsäure s. unter Stearerin.**

**Stearicylhydrat, Stethal, Stethyloxydhydrat.** Ein noch nicht isolirter Alkohol,  $C_{36}H_{38}O_2 = HO \cdot C_{36}H_{37}O$ , oder  $C_{36}H_{37} \left\{ \begin{matrix} H_{37} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ , der zur Stearinsäure sich verhält wie der Aethylalkohol zur Acetylsäure. Nach Heintz<sup>3)</sup> ist dieser Körper neben einigen homologen Verbindungen im Wallrath enthalten; es ist aber nicht gelungen, ihn von Aethal, Methal und Lethal durch Krystallisation zu trennen. Das Stethal unterscheidet sich von diesen anderen Alkoholarten dadurch, dass es beim Erhitzen mit Kali-Kalk unter Wasserstoffentwicklung Stearinsäure bildet, welche sich von den aus den übrigen Alkoholen entstehenden Fettsäuren dann durch partielle Fällung trennen lässt (s. Wallrath). *Fe.*

**Stearin<sup>4)</sup>, Stearinfett, stearinsaures Lipyloxyd, Stearinsäure-Glycerid.** Dieses neutrale Fett findet sich in verschiedenen Thier- und Pflanzenfetten (s. unter Stearinsäure) namentlich in den Talgarten, im Hammelstalg und im Rindstalg, dann in grösserer Menge auch in der Cacaobutter, in dem Fett der Kokkelskörner und den Früchten von *Brindonia indica*; in geringerer Menge ist das Stearin in der

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Qu. J. VI, p. 97; Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, S. 285.

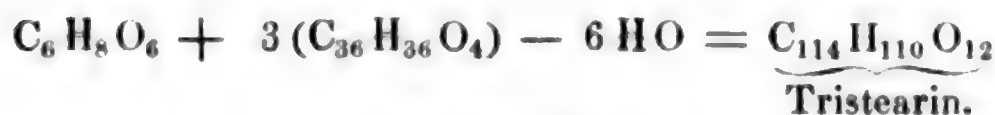
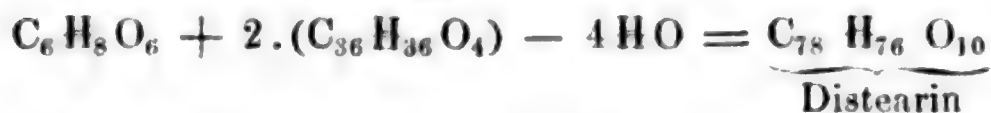
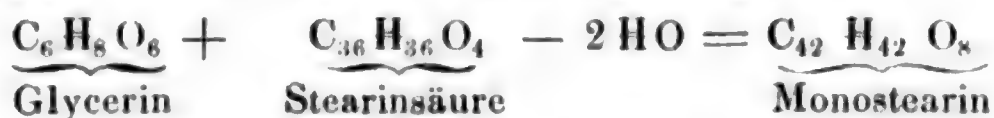
<sup>2)</sup> Journ. de pharm. T. XXVI, p. 123; Compt. rend. T. XIV; p. 783; Berzel. Jahresber. Bd. XXI, S. 543; Bd. XXIII, S. 611.

<sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 519; Journ. f. prakt. Chem. T. LXIII, S. 364; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 400.

<sup>4)</sup> Compt. rend. T. XXXVII, p. 398; T. XXXVIII, p. 668. — Berthelot: Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 220; Journ. f. prakt. Chem. T. LXII, S. 133; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 801; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 449. — Duffy, Chem. Soc. Qu. J. T. V, p. 197 u. 303; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 335; Bd. LVIII, S. 358; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 287; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 507 u. 511. — Arzbächer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 289. — Heintz, Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 238; Bd. LXXXVII, S. 553; Bd. LXXXIX, S. 579; Bd. XCIII, S. 431; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 295 u. 304; Bd. XCII, S. 300; Berl. Akad. Ber. 1849, S. 222; 1852, S. 540; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 382; Bd. LVII, S. 300, Bd. LX, S. 193; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 447; 1852, S. 515; 1853, S. 445 u. 452; 1854, S. 447.

Kuhbutter, im Menschen- und Gänsefett, überhaupt in den weiche-  
ren Schmalzarten enthalten.

Die Trennung des Stearins von Palmitin, Olein und den übrigen  
Fetten, mit denen es in den Talgarten gemengt ist, gelingt nur sehr  
unvollständig; man nahm nach den früheren Untersuchungen mit Ber-  
zelius an, dass das Stearin, und analog die übrigen neutralen Fette,  
eine Verbindung der wasserfreien Stearinsäure  $C_{36}H_{35}O_3$  mit Lipyl-  
oxyd,  $C_3H_2O$ , zu gleichen Aequivalenten sei. Berthelot hat nun  
durch synthetische Versuche nachgewiesen, dass es drei verschiedene  
Stearine, das Mono- Di-, und Tristearin, giebt, welche die Elemente  
von 1 Aeq. Glycerin und von 1, 2 oder 3 Aeq. Stearinsäurehydrat ent-  
halten, minus 2, 4 oder 6 Aeq. Wasser; man kann die Verbindungen an-  
sehen als Glycerin, in welchem 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch  
das Radical Stearyl,  $C_{36}H_{35}O_2$ , ersetzt ist. Oder es ist das Lipyloxyd,  
 $C_6H_5O_3$ , verbunden mit 1 Aeq. wasserfreier Säure + 2 HO, oder mit  
2 Aeq. Säure + HO, oder mit 3 Aeq. wasserfreier Säure:



#### Monostearin.

Zweifach-basisches stearinsaures Lipyloxyd:  $C_{42}H_{42}O_8$   
 $= C_6H_5O_3 \cdot 2HO \cdot C_{36}H_{35}O_3 = H_2 \cdot C_{36}H_{35}O_2 \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} O_6$ . Dieses Fett ist bis  
jetzt nur künstlich dargestellt. Es bildet sich in geringer Menge, wenn  
eine Mischung von Stearinsäure und Glycerin in einer verschlossenen  
Röhre Monate lang sich selbst überlassen wird, oder auch, wenn man ein  
Gemenge von Stearinsäure und Glycerin mit Salzsäuregas sättigt und  
dann auf 100° C. erhitzt; hier ist die Verbindung mit Chlorhydrin ge-  
mengt, was sich abscheiden lässt. Am reinsten wird das Monostearin  
erhalten, wenn gleiche Theile Stearinsäure und Glycerin in einem ver-  
schlossenen Gefäss 36 Stunden lang auf 200° C. erhitzt werden. Man  
nimmt nach dem Erkalten das feste Fett vom Glycerin ab, schmilzt es,  
setzt dann Aether zu und etwas gelöschten Kalk, um die freie Stearin-  
säure abzuscheiden, und erwärmt das Ganze 1/4 Stunde lang auf 100° C.  
Man kocht nun die Masse mit Aether aus, worauf das Monostearin  
beim Erkalten des Filtrats krystallisirt.

Das Monostearin ist ein weisses neutrales Fett, es ist wenig in  
kaltem, ziemlich leicht in heissem Aether löslich, und krystallisirt aus  
dieser Lösung in feinen mikroskopischen Nadeln. Es ist unlöslich in  
Wasser und Alkohol, schmilzt bei 61° C., und erstarrt bei 60° C. zu  
einer harten spröden wachsähnlichen Masse.

Das Monostearin lässt sich im Vacuum unverändert destilliren;  
bei Zutritt der Luft erhitzt fängt es an sich zu verflüchtigen, zerlegt  
sich aber dann sogleich unter Bildung von Acrolein. Es brennt mit  
weisser leuchtender Flamme.

Das Monostearin wird durch kürzeres Erwärmen mit trockenem



Kalkhydrat nicht merkbar zersetzt; mit Bleioxyd und Wasser einige Stunden auf 100 C. erhitzt, verseift es sich vollständig unter Bildung von Glycerin und stearinsaurem Bleioxyd. Durch Kalilauge wird es leicht und vollständig verseift. Ebenso zerfällt es nach längerem Erhitzen mit Salzsäure (106 Stunden) nahezu vollständig in Glycerin und Stearinsäure; Schwefelsäure zerlegt es auch, aber nicht Essigsäure (Berthelot).

#### Distearin.

Einfach-basisches stearinsaures Lipyloxyd:  $C_{78}H_{76}O_{10} = C_6H_5O_3 \cdot HO \cdot 2 C_{36}H_{35}O_3 = H \cdot (C_{36}H_{35}O_2)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ O_6 \end{smallmatrix} \right\}$ . Auch diese Verbindung ist wie die vorige bis jetzt nicht in den Thier- oder Pflanzenfetten nachgewiesen, sondern nur künstlich dargestellt. Das Distearin bildet sich beim Erhitzen gleicher Theile von Stearinsäure und Glycerin, und zwar erhitzt man etwa 114 Stunden lang auf 100° C., oder 7 Stunden lang auf 275° C. Es bildet sich weiter auch durch dreistündiges Erhitzen von 1 Thl. Monostearin mit 3 Thln. Stearinsäure auf 260° C., oder durch 24stündiges Erhitzen von Tristearin mit überschüssigem Glycerin auf 200° C.

Das nach der einen oder anderen Methode erhaltene Product wird geschmolzen, mit Aether und Kalkhydrat versetzt auf 100° C. erwärmt, und dann aus kochendem Aether umkrystallisirt.

Distearin bildet eine weisse körnige Masse, welche aus mikroskopischen Krystallblättchen besteht. Es ist vollkommen neutral, schmilzt bei 58° C., und erstarrt bei 55° C. zu einer spröden harten wachsähnlichen Masse. Beim Erhitzen wird es zersetzt unter Entwicklung von Acrolein. Es lässt sich leicht verseifen, und wird bei 100° C. auch durch Bleioxyd vollständig zersetzt (Berthelot).

#### Tristearin.

Stearin, Tetrastearin, Stearophanin (s. d. Art.), Bassin, neutrales stearinsaures Lipyloxyd:  $C_{114}H_{110}O_{12} = C_6H_5O_3 \cdot 3 C_{36}H_{35}O_3 = (C_{36}H_{35}O_2)_3 \left\{ \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ O_6 \end{smallmatrix} \right\}$ . Dieses Fett, gewöhnlich kurz als Stearin bezeichnet, ist bis jetzt das einzige der Stearinglyceride, welches in Pflanzen- und Thierfetten gefunden ist, aber immer gemengt mit anderen Fetten, namentlich mit Palmitin, Olein, Myristin u. a. m. In grösserer Menge ist das Tristearin im Hammel- und Rindstalg, in der Cacaobutter, namentlich im Fett der *Brindonia indica* nachgewiesen. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Tristearin aus Hammeltalg oder Rindstalg vollkommen rein abzuscheiden, es bleibt ihm immer Palmitin beigemischt, und durch Verseifen dieses Stearins erhält man daher statt der bei 70° C. schmelzenden reinen Stearinsäure ein Gemenge dieser Säure mit Palmitinsäure, dessen Schmelzpunkt bei 62° bis 66° C. liegt. Dagegen lässt sich das Tristearin aus dem Talg der *Brindonia indica* leicht rein abscheiden, wie Bouis und d'Oliveira Pimantel in neuester Zeit nachgewiesen haben.

Berthelot zeigte zuerst, wie das reine Tristearin sich künstlich darstellen lasse aus Glycerin und Stearinsäure.

Nach Lecanu<sup>1)</sup> erhält man das Stearin aus Hammeltalg oder

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LV, p. 192.

Ochsentalg, was aber noch immer etwas Palmitin zurückhält, dadurch dass man dieses Fett in einem Glas mit ziemlich weiter Oeffnung im Wasserbad schmilzt und dann den Talg mit dem gleichen Gewicht Aether mischt, und gut durchschüttelt, hierauf setzt man noch ebenso viel Aether zu als schon genommen wurde, schüttelt wieder tüchtig um und wiederholt dieses Zumischen von Aether jedes Mal unter starkem Umschütteln so oft, bis die Masse nach dem Erkalten die Consistenz von Schmalz hat. Der Aether hält hier nun das Olein, Palmitin und ein wenig Stearin in Lösung, während der grössere Theil dieses Fettes in der Flüssigkeit als körnige Masse vertheilt ist. Man bringt das Gemenge auf Leinwand, presst zuerst hier ab, dann wiederholt zwischen vielfach zusammengelegtes Fliesspapier, so lange dieses noch fettig davon wird. Man erhält so etwa  $\frac{1}{5}$  vom Gewicht des angewandten Talgs an rohem Stearin, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether reinigt, der Schmelzpunkt steigt dabei auf  $62^{\circ}$  C. etwa; selbst durch 32maliges Umkrystallisiren aus Aether konnte der Schmelzpunkt des Stearins nur noch auf  $64^{\circ}$  C. gebracht werden (Duffy).

Man hielt früher das so hergestellte Stearin für ganz oder nahe zu rein; doch abgesehen von dem niedrigen Schmelzpunkte des Fettes selbst, zeigt auch der Schmelzpunkt der beim Verseifen daraus abgeschiedenen Fettsäure ( $62^{\circ}$  bis höchstens  $66^{\circ}$  C.), dass es ein anderes Fett beigemengt erhält.

Nach Bouis und Pimantel<sup>1)</sup> wird aus dem Talg von *Brindonia indica* durch Behandeln mit Aether leicht ganz reines Stearin erhalten, wenn man bei jedem Krystallisiren die Mutterlauge sorgfältig abpresst. Ob der aus den Kokkelskörnern erhaltene Talg auch Tristearin ist, muss einstweilen dahingestellt bleiben, da der Schmelzpunkt desselben, wie Francis angiebt ( $35^{\circ}$  bis  $36^{\circ}$  C.), so sehr abweichend ist von dem des reinen Stearins (s. Stearophanin); es wäre hier ein wiederholte Untersuchung wünschenswerth.

Berthelot lehrte zuerst die Eigenschaften des chemisch-reinen Tristearins kennen, welches er künstlich erhielt, indem er Monostearin mit dem 15- bis 20fachen Gewicht Stearinsäure gemengt etwa 6 bis 8 Stunden auf  $270^{\circ}$  C. erhitzte. Das Product wird dann geschmolzen und mit etwas Aether versetzt, darauf festes Kalkhydrat zugemengt, und einige Zeit auf  $100^{\circ}$  C. erhitzt, um die freie Säure in Kalkseife zu verwandeln. Man kocht dann die ganze Masse mit Aether aus, lässt die heiss filtrirte Lösung erkalten, presst die beim Erkalten fast vollständig sich abscheidende Verbindung aus, und befreit sie zuletzt durch gelindes Erwärmen von anhängendem Aether.

Das aus Talg dargestellte unreine Stearin wird aus Aether krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen erhalten; es schmilzt bei  $62^{\circ}$  bis  $64^{\circ}$  C. und bildet nach dem Erkalten eine weisse wachsähnliche leicht zerreibliche Masse. Es löst sich nicht in schwachem Alkohol, aber ist vollständig löslich in siedendem 97grädigen Weingeist; in siedendem Aether löst es sich ziemlich leicht, scheidet sich beim Erkalten aber fast vollständig wieder ab. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich und giebt die Zersetzungsproducte der Stearinsäure (Palmitinsäure) und des Glycerins.

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLIV, p. 1355; Chem. Centralbl. 1857, p. 607; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 386.

Das reine Tristearin aus dem Talg der *Brindonia indica* krystallisiert aus der Lösung in Aether in perlmutterglänzenden strahligen Warzen, zum Theil in feinen Nadeln; nach dem Schmelzen wird es bei dem Erkalten zum Theil durchsichtig, zum Theil aber ganz weiss undurchsichtig, und sehr spröde.

Das künstliche Tristearin, aus Stearinsäure und Glycerin dargestellt, hat in Bezug auf Löslichkeit und Krystallisirbarkeit im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie das unreine Stearin aus Hammeltalg, es schmilzt aber bei  $71,6^{\circ}\text{C.}$ ; dieser hohe Schmelzpunkt, und dass es wie auch das Stearin aus Brindonia-Talg beim Verseifen unmittelbar reine Stearinsäure giebt bei  $70^{\circ}\text{C.}$  schmelzend, unterscheidet das reine Stearin von dem unreinen Glycerid aus Thiertalg oder Cacaobutter.

Bei dem Tristearin zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass es zwei Schmelzpunkte hat, eine Erscheinung, die von Heintz zuerst bei dem unreinen Stearin aus Hammeltalg beobachtet, später auch am reinen Tristearin nachgewiesen wurde. Wird unreines Stearin langsam erhitzt, so wird es bei  $52^{\circ}\text{C.}$  vollständig durchsichtig und, wie Duffy zeigte, auch wirklich flüssig, bei weiterem Erhitzen wird es dann wieder undurchsichtig und fest, bis es bei  $62^{\circ}$  bis  $64^{\circ}\text{C.}$  dann bleibend schmilzt. Duffy glaubt bei unreinem Stearin sogar drei verschiedene Schmelzpunkte gefunden zu haben, sein Stearin schmolz zuerst bei  $52^{\circ}\text{C.}$ , dann bei  $62^{\circ}\text{C.}$ , und zuletzt bei ungefähr  $69^{\circ}\text{C.}$  Heintz fand bei reinem künstlich dargestelltem Stearin, dass es zuerst bei  $55^{\circ}\text{C.}$  flüssig werde, dann bei recht langsam steigender Hitze wieder erstarrt, und nun bei  $71,6^{\circ}\text{C.}$  wieder flüssig wird. Wird das bei  $71,6^{\circ}\text{C.}$  geschmolzene Stearin nur etwa  $1^{\circ}\text{C.}$  über diesen höchsten Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es bei  $70^{\circ}\text{C.}$ ; wird es auf etwa  $76^{\circ}\text{C.}$  erhitzt, und dann rasch abgekühlt, so erstarrt es jetzt erst bei  $55^{\circ}\text{C.}$  Es scheint daher, dass es zwei isomere Modificationen von Stearin giebt, die verschiedene Schmelzpunkte haben, vielleicht auch sich sonst noch durch andere Eigenschaften von einander unterscheiden, vielleicht dass die eine Modification krystallinisch, die andere amorph ist. Nach Duffy, der allerdings hier nur unreines Stearin untersuchte, unterscheiden die verschiedenen Modificationen des Stearins sich auch durch ein verschiedenes specifisches Gewicht. Er fand für Stearin aus Hammeltalg, das den Schmelzpunkt  $S$  zeigte bei der Temperatur  $t$  das specifische Gewicht (auf Wasser von gleicher Temperatur als Einheit bezogen) wie es unter 1, 2 und 3 angegeben ist.

$S$	$t$	1	2	3	Flüssig
$65^{\circ}$	$15^{\circ}$	0,987	—	—	—
$66,5^{\circ}$	15	0,987	—	—	—
$69,7^{\circ}$	15	0,987	1,010	1,018	—
	15	—	—	1,018	—
	$51,5^{\circ}$	0,960	—	1,009	—
	65,5	—	—	0,993	0,9245
	68,2	—	—	0,974	—

Kopp<sup>1)</sup> hat diese Angaben von Duffy bei Untersuchung eines aus Hammeltalg dargestellten, bei  $60^{\circ}\text{C.}$  schmelzenden Stearins bestätigt. Dieses Fett hatte in der ersten Modification bei  $10^{\circ}\text{C.}$  ein specif. Ge-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. XCIII, S. 193; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 43.



wicht = 0,987. Wird sein Volumen bei  $0^{\circ} = 1,0$  gesetzt, so ist es bei  $50^{\circ} \text{C.}$  in der ersten Modification 1,031, in die zweite Modification übergegangen aber nur 1,008; es hat hier also bei dieser vorübergehenden Schmelzung und Uebergang in die zweite Modification eine wesentliche Volumveränderung stattgefunden. Beim Erwärmen nimmt das Volumen dann wieder zu, und ist beim Schmelzpunkt ( $60^{\circ} \text{C.}$ ) für die starre Substanz 1,076; beim Schmelzen selbst findet eine stärkere Ausdehnung noch statt, so dass das Volumen des flüssigen Fettes bei  $60^{\circ} \text{C.} = 1,129$  ist.

Das Tristearin wird beim Verseifen durch Alkalien, durch Bleioxyd und andere Basen leicht zersetzt, es bildet sich reine Stearinsäure (bei  $70^{\circ} \text{C.}$  schmelzend) und Glycerin, und zwar entsteht aus 1 Atom reinem Tristearin 3 Atome Stearinsäure und 1 Atom Glycerin; das reine Tristearin aus dem Fett von *Brindonia indica* gab beim Verseifen 95,7 Stearinsäure; das künstliche Stearin gab 95,5 Stearinsäure und 10,2 im Vacuum getrocknetes Glycerin (Heintz), der Rechnung nach sollten 95,7 Stearinsäure und 10,3 Glycerin erhalten werden, so dass dadurch also die Reinheit der Substanz und die Richtigkeit der Formel hinreichend bewiesen ist.

Eine Lösung von Aethyloxyd-Natron in absolutem Alkohol zersetzt beim Erhitzen das Stearin, es bildet sich stearinsaures Natron und stearinsaures Aethyloxyd neben Glycerin. Ähnlich verhält sich Amyloxyd-Natron (s. unter stearinsaure Salze stearinsaures Aethyloxyd und Amyloxyd). Eine Lösung von trockenem Ammoniakgas in absolutem Alkohol wirkt selbst bei fortgesetztem Kochen nicht auf Stearin ein.

Chrom und Chlor zersetzen das Stearin und bilden Substitutionsproducte, welche weicher und leichter löslich sind als das reine Stearin; die Chlorverbindung enthält 21,2 bis 21,4 Chlor, die Bromverbindung 35,97 und 35,99 Brom (Lefort<sup>1)</sup>).

#### Tetrastearin.

Den früher so bezeichneten Körper erkannte Berthelot später als Tristearin.

#### Stearochlorhydrin.

Chlorwasserstoff- und stearinsaures Lipyloxyd,  $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{ClO}_6$   
 $= \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_3 = \text{H} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$ , bildet sich durch  
 $\text{Cl}$

längeres Einleiten von Chlorwasserstoffgas auf ein bis  $100^{\circ} \text{C.}$  erhitztes Gemenge von Stearinsäure und Glycerin. Nach dem Absetzenlassen mit kohlensaurem Natron gewaschen und wiederholt in Aether gelöst, wird es als feste bei  $28^{\circ} \text{C.}$  schmelzende Masse erhalten (Berthelot).

Fe.

Stearinkerzenfabrikation. Chevreul fand bei seinen 1811 begonnenen Untersuchungen der fetten Körper im Jahre 1813, dass aus Schweineschmalz und Olivenöl sich durch Verseifung und Zerlegung der Seife ein festes und ein flüssiges Fett trennen lassen,

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 24.

welche die Eigenschaften von Säuren besitzen, und dass dabei gleichzeitig Glycerin abgeschieden werde. 1814 zeigte er, dass man schon aus dem unverseiften Fette durch Alkohol ein festes Fett und ein flüssiges Oel trennen könne. 1816 untersuchte er viele Fettarten, Menschen-, Rinder-, Tieger-, Hammel-, Panther-, Gänsefett auf ihren relativen Gehalt an festem und flüssigem Fett und belegte ersteres mit dem Namen Stearin, letzteres nannte er Elain. Gleichzeitig wies Braconnot dasselbe Verhältniss in den vegetabilischen Fetten nach und nannte den flüssigen Bestandtheil *Huile absolu*, den festen *Suif absolu*. Die aus den verseiften Fetten abscheidbare flüssige Säure nannte Chevreul Oel- oder Elainsäure, in dem festen krystallisirbaren Theile unterschied er die leichter schmelzbare Margarin- und die schwerer schmelzende Stearinsäure.

Nachdem Chevreul <sup>1)</sup> seine sämmtlichen Untersuchungen über die Fette, deren Verseifung und die Ausscheidung der fetten Säuren durch andere starke Säuren aus den Seifen veröffentlicht hatte, erhielt er in Verbindung mit Gay-Lussac 1825 ein Patent auf die Darstellung der festen fetten Säuren behufs Kerzenfabrikation in Frankreich. Auf den Namen von Moses Poole wurde dasselbe in England erlangt.

Obwohl die Inhaber des Patents keinen Gewinn daraus gezogen haben, so ist dasselbe doch merkwürdig, insofern die bis jetzt zur Anwendung gebrachten Mittel bereits alle in demselben angedeutet sind, nicht allein die Verseifung mit Alkalien, Kalk u. s. w., sondern auch die Zersetzung der Fette sowohl durch Destillation wie durch Schwefelsäure, welche zuerst von Achard in Berlin 1777 beschrieben, von Lefebvre <sup>2)</sup> 1829 wieder erwähnt, aber erst von Fremy <sup>3)</sup> näher untersucht worden ist.

Anfangs bot die Darstellung geeigneter Dochte für die Stearinsäurekerzen Schwierigkeit, die freilich noch in einem 1825 gelieferten Nachtrage zu dem Patent als beseitigt beansprucht wurde, aber Cambacérés <sup>4)</sup> hatte bereits die verbesserten Dochte patentirt erhalten. Erst 1831 fing de Milly an, im Verein mit Motard in der Nähe der *Barrière de l'étoile* zu Paris, Stearinsäurekerzen zu fabriciren, denen man daher auch heute noch bisweilen den Namen Sternkerzen (*Bougies de l'étoile*) auch Millykerzen beilegt. Er verseifte mit Kalk, zersetzte die Kalkseife in mit Dampf geheizten Gefässen, presste die aus festen und flüssigen fetten Säuren bestehende Masse mit hydraulischen Pressen bei allmählig gesteigerter Temperatur, tränkte die Dochte mit Borsäure statt mit Schwefelsäure, welche häufig dieselben zerstörte, und lehrte das Giessen der Kerzen. Es bestanden trotzdem damals noch viele unüberwundene Schwierigkeiten in dieser Fabrikation, besonders war die Krystallisation des Stearins beim Giessen hinderlich. Man fand, dass ein Zusatz von arseniger Säure dies beseitige, und griff zu diesem Mittel, was in sanitäts-polizeilicher Rücksicht absolut unstatthaft erscheinen musste. Bald fand man jedoch, dass einige Procente Wachs dasselbe leisten, und nachher, dass der gleiche Zweck am allerbesten erfüllt wird, wenn man die geschmolzene Stearinsäure so lange rührt,

<sup>1)</sup> Recherches, Paris 1823. — <sup>2)</sup> Annal. de l'industrie 1829, Mai; Journ. f. ökon. Chemie Bd. VI, S. 257. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 113; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 269 und Bd. XX, S. 50. — <sup>4)</sup> Technologiste, 1844, p. 63; Dingler's polyt. Journ. Bd. XCV, S. 33; Power's Patent im Rep. of Pat. Invent. 1845. p. 38; Dingler's polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 402.

bis ein krystallinischer Brei entsteht, und erst mit der soweit abgekühlten Masse die Kerzen giesst.

1834 befanden sich Milly's Stearinkerzen zum erstenmale und allein auf der Pariser Industrieausstellung. 1839 concurrirten bereits Tresca mit den sogenannten *Bougies de l'eclipse* und Paillasson mit den *Bougies stéariques royales*. 1840 befand sich die Münchener Fabrik von Schätzler und die von Cramer bei Nürnberg bereits in Thätigkeit, aber schon vom Jahre 1835 an bis 1847 fabricirte Hempel<sup>1)</sup> nach der von Runge gegebenen Vorschrift mit Kalkhydrat aus Palmöl zu Oranienburg die sogenannten Palmölwachskerzen. Dieses Verfahren wurde 1836 Blundel in Hull patentirt<sup>2)</sup>. Pelouze's neuere Versuche haben weitere Aufschlüsse über das Verfahren und seine Vortheile gebracht.

Im Jahre 1840 liessen sich sowohl Gwynne wie Clark Patente ertheilen, um Fremy's Untersuchung der Zersetzung der Fette durch Schwefelsäure für die Technik nutzbar zu machen, aber sie erreichten keine zufriedenstellenden Resultate, bis die in Gay-Lussac's Patent erwähnte Destillation der Fette unter Mitwirkung von Wasserdampf auf die Producte der Zerlegung durch Schwefelsäure Anwendung fand.

Dubrunfaut hatte bereits 1841 versucht, die neutralen Fette in grossem Maassstabe durch Destillation zu zerlegen und für die Kerzenfabrikation nutzbar zu machen, aber die Acroleinbildung und das Entstehen färbender nur schwer zu entfernender Substanzen haben die Anwendung des Verfahrens verhindert. 1842 liessen sich Jones, Wilson<sup>3)</sup> und Gwynne Patente auf gleichzeitige Anwendung der Zersetzung durch Schwefelsäure und der Destillation ertheilen und diese Methode, mit einigen Abänderungen, hat sowohl in England wie auf dem Continent in letzter Zeit eine bedeutende Ausdehnung gewonnen, wo Triboulet, bald darauf Masse in Verbindung mit Lepaige, erst ohne Erfolg, später durch Anwendung von Chatelain's<sup>4)</sup> Verbesserungen mit günstigerem Resultat, jetzt unter dem Namen Moinier und Jaillou arbeiten.

Krafft und Tessié du Mottay<sup>5)</sup> wollen die Fette durch rasches Erhitzen mit 8 bis 12 Proc. wasserfreiem Chlorzink bei 150° bis 200° C. zersetzen, waschen dann mit Wasser und etwas Salzsäure aus (aus den Waschwässern wird durch Abdampfen das Chlorzink wieder erhalten), und destilliren in einem Strom überhitzten Wasserdampf; das Destillat enthält die fetten Säuren.

Unter dem Namen Stearinkerzen werden häufig die Fabrikate aus Stearinsäure verstanden, obwohl man auch sowohl aus Talg wie aus Palmöl, welche man schmilzt, langsam erkalten lässt und dann durch mehr oder minder sorgfältiges Pressen von ihren flüssigen Bestandtheilen befreit, Kerzen giesst, die mit Recht den Namen Stearinkerzen beanspruchen können. Diese fühlen sich fettig an, sofern sie nicht „plattirt“ (s. S. 211) sind<sup>6)</sup>. Sie sind als verbesserte Talglichte zu betrachten.

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 286. — <sup>2)</sup> London Journ. of arts. Vol. XI, p. 207; Dingler's polyt. Journ. Bd. LXVII, S. 438. — <sup>3)</sup> London Journ. of arts. 1846, p. 99; Dingler's polyt. Journ. Bd. C, S. 472. — <sup>4)</sup> Soc. d'Encourag. 1850, p. 81; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 301 und Bd. CXIX, S. 140. — <sup>5)</sup> Compt. rend. T. XLVIII, p. 410; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 459. — <sup>6)</sup> S. unten und Newton Rep. of pat. Invent. 1859, p. 101; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 443.



Wilson<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass man zwar die feste fette Säure des Cocusnussöls allein nicht zu Stearinkerzen verarbeiten kann, weil der Docht geputzt werden muss, aber mit Palmitinsäure gemischt bereitet Rice daraus die sogenannten *best composite candles*, während er die Kerzen aus heiss gepresster weisser Palmitinsäure *Belmont sperm candles*, und die mit Gummigutt gelb gefärbten, um ihnen ein wachsähnliches Ansehen zu ertheilen, *Belmont way candles* nennt.

Nächst der Palmitinsäure aus Palmöl scheint die aus Mafurra- oder Mafutra-Talg dargestellte, welche, nach Pimantel und J. Bouis<sup>2)</sup>, identisch sind und aus Mozambique und Madagascar bezogen werden, ausgedehnte Anwendung zu finden.

R. Wagner<sup>3)</sup> hat Versuche angestellt, ob es nicht möglich sei, die bei der Stearinsäurefabrikation abfallende Oelsäure in Elaidinsäure verwandelt ebenfalls zur Kerzenfabrikation geeignet zu machen, wodurch man derselben einen höheren Werth als in ihrer jetzigen Verwendung zur Seifenfabrikation und zum Einfetten der Wolle ertheilen würde. Er erhielt keine genügenden Resultate, machte aber darauf aufmerksam, dass sich vielleicht eine billigere Methode als die durch Schmelzen mit festem Kalihydrat finden lasse, um Oelsäure in Palmitinsäure überzuführen, und meint, dass man dadurch aus 100 Thln. Oelsäure 96 Thle. Palmitinsäure gewinnen könne. Jacquelain<sup>4)</sup> empfiehlt wieder die Bereitung von Elaidinsäure, aber er verlangt, dass man die salpetrige Säure durch Erhitzen von trockenem salpetersauren Kalk bereite, um ein gutes Resultat zu erzielen. Tilghman<sup>5)</sup> giebt an, dass die neutralen Fette durch Behandeln mit schwefliger Säure fester würden, um so schneller je höher die Temperatur, die er bis auf 260° sogar 288° C. steigert. Um zu verhüten, dass sich Schwefelverbindungen der fetten Säuren bilden, setzt er etwas Kupferseife zu. Das gehärtete Fett wird mit Wasser gewaschen, dann mit Schwefelsäure behandelt und destillirt. Jacquelain<sup>6)</sup> beschrieb schon viel früher die Behandlung der Fette mit schwefliger Säure, schreibt derselben aber nur den Vortheil zu, dass dadurch in der später zur Zersetzung der Fette verwendeten Kammerschwefelsäure der Gehalt an Salpeter- und Untersalpetersäure zerstört werde.

1) Die Fabrikation der Stearinsäure durch Verseifung von Talg besteht im Wesentlichen in zwei Processen: in der Umwandlung der neutralen Fette in Fettsäuren und in der Trennung der erhaltenen fetten und flüssigen Säuren.

Da es sich um Gewinnung der grösstmöglichen Menge von fester Säure handelt, so benutzt man in der Regel die festesten und schwerschmelzbarsten Talgarten. Der Hammeltalg ist zwar am reichsten an krystallisirender Säure, er ist aber theurer als der Ochsentalg. Deshalb findet letzterer fast allein Anwendung von den thierischen Fetten, das Palmöl von den vegetabilischen. Es liefert zwar nur Palmitinsäure, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Stearinsäure besitzt, aber es kommt auch oft viel billiger zu stehen als der Ochsentalg, so dass die geringere Ausbeute an krystallisirbarer Säure nicht

<sup>1)</sup> Chem. Gazette, 1852, p. 226; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 156. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLI, p. 703; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 308. — <sup>3)</sup> Dessen Jahresber. 1857, S. 456. — <sup>4)</sup> Technologiste 1859; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 319. — <sup>5)</sup> Rep. of pat. Invent. 1858; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 318. — <sup>6)</sup> Bullet. de la soc. d'Encourag. 1852; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 42.

störend für die Anwendung wird, obgleich Kerzen von bester Qualität, höchstem Schmelzpunkt, Weisse und trockenem Angriff damit nicht erzielt werden.

Die Fabrikation der Stearinsäurekerzen zerfällt in vier Hauptprocesse <sup>1)</sup>.

- A. Darstellung der Fettsäuren durch Verseifung der Fette und Zerlegung der Seife,
- B. Trennung der festeren Fettsäuren durch Krystallisation und Pressung,
- C. die Klärung,
- D. das Kerzengiessen.

#### A. Darstellung der Fettsäuren durch Verseifung und Zersetzung der Seife.

In einem mit Blei ausgeschlagenen Bottich, den man mit 1000 Pfd. ansgelassenem Ochsentalg und 1500 Pfd. Wasser beschickt hat, und an dessen Boden durch ein ringförmiges mit vielen Löchern versehenes Bleirohr Wasserdampf eingeleitet wird, erhitzt man hierdurch den Inhalt bis das Fett geschmolzen; dann beginnt man, ohne die Dampfzuleitung zu sistiren, allmähig unter beständigem Rühren etwa 1200 Pfd. Kalkmilch zuzusetzen, worin 140 Pfd. wasserfreier kaustischer Kalk enthalten sind. Nach etwa sieben Stunden pflegt die Verseifung vollendet zu sein, man unterbricht das Rühren und den Dampfzutritt, es scheidet sich am Boden die das Glycerin enthaltende wässerige Flüssigkeit ab; man zieht diese ab und zersetzt die obenauf schwimmende Kalkseife, entweder in demselben Bottich, während sie noch warm und weich ist, indem man auf die oben angegebene Menge 245 Pfd. Einfach-Schwefelsäurehydrat zusetzt, das man vorher mit Wasser bis zu 25° Baumé verdünnt hat, während drei Stunden Dampf einleitet und fleissig rührt. Man zieht alsdann diese untenstehende Flüssigkeit ab und schreitet zu dem Auswaschen der geschmolzenen fetten Säuren mit auf 12° B. verdünnter Schwefelsäure, welche noch 30 Pfd. Schwefelsäurehydrat enthält. Oder man lässt die Seife erkalten, pulverisirt und reibt sie durch ein Sieb, und zersetzt sie, wie vorher beschrieben, mit Schwefelsäure. Die geschmolzenen fetten Säuren lässt man durch einen Hahn in eine zweite ähnlich mit Blei ausgeschlagene Kufe ab, um sie von dem Gypsniederschlag zu trennen, wäscht hierin mit verdünnter Schwefelsäure, auf einer zweiten mit reinem Wasser, indem man die Temperatur durch Zuleiten von Wasserdampf jedesmal auf nahe zu 100° C. bringt und stark rührt.

Delapchier <sup>2)</sup> empfiehlt statt der ersten Kufen geschlossene Gefässe mit Rührapparaten anzuwenden, worin man eine Spannung von 1½ Atmosphären und 112° C. Temperatur anwenden kann, wenn man Dampf aus einem Danpfkessel einleitet, und hat dadurch die Schnelligkeit der Verseifung bedeutend gefördert.

Wenn man annimmt, dass man auf je 3 Aeq. fette Säure, welche in dem neutralen Fette mit 1 Aeq. Glycerin verbunden zu sein pflegen, 3 Aeq. Kalk bedarf und mit  $C_{36}H_{36}O_4$  das Aequivalent der fetten Säure

<sup>1)</sup> Bullet. de la soc. d'Encourag. 1848, p. 84; Dingler's polyt. Journ. Bd. CX, S. 106.

<sup>2)</sup> Armengaud Génie industr. 1854; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 48.

ren ausdrückt, so würde man 8,7 Thl. Calciumoxyd auf 100 Thle. Fett bedürfen. Da dasselbe nie ganz rein ist, so pflegt man 13 bis 14 Thle. gebrannten Kalk anzuwenden, wobei der Ueberschuss die vollständige Verseifung erleichtert, aber auch später einen entsprechend grossen Aufwand von Schwefelsäure verursacht.

Dieser Verbrauch von einer überflüssigen Menge von Kalk und Schwefelsäure wurde auch durch Runge's <sup>1)</sup> Verfahren, welches Hempel in Oranienburg und Blundel in Hull ausbeuteten, nicht wesentlich vermindert. Sie vermischten 12 Thle. sehr trockenes Kalkhydrat mit 104 Pfd. Palmölstearin, dem ein Theil des Oleïns durch kaltes Pressen entzogen war, erwärmten allmähig auf 115°C. und erreichten die vollständige Verseifung in etwa drei Stunden. Durch raschen Zusatz von kaltem Wasser zu der weichen Seife unter starkem Rühren erhielt man dieselbe als ein körniges Pulver. Dieses wurde durch Salzsäure zerlegt, welche man gewann, indem man das aus der früheren Operation herrührende Chlorcalcium mit Schwefelsäure zerlegte und den gebildeten Gyps absetzen liess.

Die von Milly gemachte und von Pelouze <sup>2)</sup> untersuchte Erfahrung, worüber Art. Seife, Bd. VII, S. 750, Genaueres mitgetheilt ist, hat gelehrt, dass sehr viel weniger Kalkhydrat, nur 3 bis 4 Proc., angewandt, also auch viel Schwefelsäure erspart werden kann, wenn man Fett und Kalkmilch in einem starken kupfernen Kessel unter einem Druck von 8 Atmosphären bis zu 172°C. während sieben Stunden erhitzt. Man lässt etwa 1/2 Stunde ruhig stehen, nachdem man den Zutritt von Dampf abgesperrt hat, der während der Verseifung aus einem Dampfkessel mit 10 Atmosphären Spannung, in geeigneter Menge zugeleitet, nicht allein die erforderliche Erhitzung sondern auch das nothwendige Mischen des Fettes und der Kalkmilch bewirkt. Durch ein unten im Kessel mündendes Rohr kann die Glycerinlösung abgelassen werden, man benutzt dieselbe dann bei den folgenden drei oder vier Operationen statt Wasser zur Vertheilung des Kalkes und erhält dadurch zuletzt eine an Glycerin reichere Flüssigkeit, aus der sich dasselbe wegen geringerer Verdampfungskosten billiger gewinnen lässt, was heut zu Tage, wo es bereits eine vielseitige Anwendung erfährt, werthvoll geworden ist. Nachdem die wässrige Flüssigkeit abgezogen, leitet man durch ein anderes Rohr die flüssigen fetten Säuren, in denen die gebildete Kalkseife vertheilt ist, in einen mit Blei ausgeschlagenen Bottich, welcher die zur Sättigung des angewandten Kalkes etwas mehr als hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure enthält. Die Zersetzung der Seife gelingt weit leichter, weil die Seife in der geschmolzenen fetten Säure vertheilt in der kochenden Flüssigkeit überall mit der Schwefelsäure in Berührung kommt. Die weitere Verarbeitung der erhaltenen fetten Säuren, das Auswaschen, Krystallisiren, Pressen u. s. w. ist nach diesem Verfahren genau dieselbe wie bei dem zuerst beschriebenen.

Auf 1000 Pfd. Fett verwendet man nur 30 Pfd. wasserfreien kautischen Kalk und 57,5 Pfd. Schwefelsäurehydrat. Man kann in dem von Milly benutzten Apparat auf einmal 4600 Pfd. Fett behandeln und in 24 Stunden drei Operationen vollenden.

<sup>1)</sup> Meyer, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXXVIII, S. 236.

<sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLI, p. 978; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXXVIII, S. 422; auch Compt. rend. T. XLII, p. 1081; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXXXI, S. 134.



Wagner<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, dass statt Kalkmilch auch eine Lösung von Schwefelcalcium, welches in Wasser weit löslicher als Kalk sei, angewandt werden könne, um die Verseifung der Fette zu bewirken.

Auch die Fabrikation von Permanentweiss, künstlichem amorphen schwefelsaurem Baryt (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 6), glaubt er mit der Stearinsäurefabrikation verbinden zu sollen, indem man Schwefelbariumlösung, aus reducirtem Schwerspath dargestellt, zur Verseifung benutze und die Seife durch Salzsäure oder Essigsäure zerlege. Statt 15 Proc. Kalk werde man 45 Proc. Schwefelbarium anwenden müssen und zwar in verschlossenen Kesseln, um den reichlich sich entwickelnden Schwefelwasserstoff ableiten, verbrennen und die sich bildende schweflige Säure zu anderen Fabrikaten verwenden zu können. Endlich macht Wagner selbst darauf aufmerksam, dass man ganz frische Lösung von Schwefelbarium anzuwenden habe, weil sonst geschwefelte Derivate der fetten Säuren gebildet werden, die selbst in kleiner Menge das Product unbrauchbar machen würden. In der Praxis wird der Vorschlag keine Anwendung finden können.

#### B. Darstellung der festeren Fettsäuren durch Krystallisation und Pressung.

Die so sorgfältig als irgend möglich durch Waschen mit Wasser von Kalk, Gyps und Schwefelsäure befreiten fetten Säuren erhält man einige Zeit geschmolzen, um dem Wasser Gelegenheit zu geben, sich vollständig abzusetzen, dann giesst man die fetten Säuren in Kapseln, welche 70 bis 75 Centimeter lang, 16 bis 18 breit und 5 Centimeter hoch sind. Dieselben werden aus Weissblech oder aus Schwarzblech gefertigt, letzteres wird dann mit einem Glasüberzug nach Paris Verfahren überzogen. Am oberen Rande hat jede Kapsel eine Tülle. Man stellt diese Formen treppenförmig an einem warmen Orte auf, giesst die flüssigen fetten Säuren in die oberste Form; sobald diese gefüllt, fliesst das mehr hinzukommende durch die Tülle in die nächste Schale, und so füllen sich allmähig sämtliche Formen von der höchst stehenden ab. Langsames Erkalten befördert die regelmässige Krystallisation und erleichtert dadurch das Abfliessen der flüssigen Bestandtheile von den festen bei der Pressung. Nach vollständigem Erstarren der Masse in den Formen stürzt man dieselbe auf Tücher von Rosshaar oder Wolle, schlägt sie in dieselben ein und unterwirft sie in einer horizontal gestellten hydraulischen Presse einem Druck von etwa 400000 Pfd. Wenn keine Oelsäure mehr abfliesst, wärmt man vermittelst Dampf die Presse und die zwischen den Prestüchern liegenden hohlen Platten und vermehrt den Druck oft noch bis zum Doppelten. Man erhält auf diese Weise blendend weisse feste Platten von Stearinsäure und Margarinsäure aus dem Talg, deren Gewicht jedoch selten die Hälfte des Gewichts des angewandten Talges beträgt. Die beim Warmpressen ablaufende Oelsäure enthält soviel Margarinsäure, dass daraus nach einiger Zeit durch kaltes Pressen nochmals eine beträchtliche Menge fester Säure gewonnen wird, welche man bei der nächsten Operation auf den letzten Waschwassern dem neuen Gemisch von fetten Säuren wieder zusetzt und so auch gewinnt. Andere empfehlen, die ganze Menge

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 132.

der Oelsäure der nächsten Operation zuzuschmelzen, ehe man krystallisiren lässt; je mehr Oelsäure vorhanden, desto vollständiger laufe sie beim Pressen ab. Milly<sup>1)</sup> hat früher vorgeschlagen, den Talg mit 15 Proc. Terpentinöl zusammenzuschmelzen, krystallisiren zu lassen, auszupressen und das erhaltene Stearin auf Stearinsäure zu verarbeiten.

### C. Klärung.

Die festen Säuren nimmt man aus den Presstüchern, und schmilzt sie mit Dampf auf verdünnter Schwefelsäure von 3<sup>0</sup>B. in mit Blei ausgeschlagenen hölzernen Bottichen, und wiederholt dann diese Operation auf reinem Wasser mehrmals, bis die letzte Spur Schwefelsäure ausgewaschen ist, erhält sie längere Zeit geschmolzen, damit sich alles Wasser abscheidet und giesst sie in die Formen. Das Waschwasser für diese letzten Operationen muss kalkfrei sein. Steht kein solches zu Gebot, so fällt man den Kalk durch Oxalsäure oder Stearinsäure daraus vor seiner Anwendung zum Auswaschen. Einige klären während des Schmelzens auf dem letzten Wasser durch Zumischen von zu Schaum geschlagenem Eiweiss, andere, indem sie die Stearinsäure nochmals auf Wasser, dem Weinsäure zugesetzt ist, umschmelzen.

Die Verarbeitung der Stearinsäurebrode zu Kerzen ist bei allen Gewinnungsmethoden ganz dieselbe, soll daher zuletzt beschrieben werden.

2) Zersetzung durch Schwefelsäure. Aus den weniger reinen Fett- und Talgsorten ist es nicht leicht durch Verseifung mit Kalk und Zersetzung der Seife mit Schwefelsäure farblose Stearinsäure zu erhalten. Man bewerkstelligt daher die Zerlegung der Fette, welche in den Küchen und Haushaltungen abfallen und gesammelt werden, der aus Knochen ausgekochten Fette, der Rückstände und Absätze aus Olivenöl, Leberthran, der braunen Oele aus den Samen der Baumwolle, endlich auch des Palmöls durch Schwefelsäure. Als sehr geeignetes Material dienen ferner die Seifenwasser der grossen Wollmanufacturen, welche durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure sehr billige aber auch sehr verunreinigte Fettmassen liefern, die man schmilzt, absetzen lässt, in Säcken warm von den Unreinigkeiten abpresst und endlich mit concentrirter Schwefelsäure ebenso wie die übrigen genannten Fette in grossen hohen dicht verschliessbaren Kesseln, welche mit einem Rührapparat versehen sind und durch Einleiten von Dampf zwischen doppelte Boden erwärmt werden können, mischt und erwärmt, bis sich eine grössere Härte beim Erstarren zeigt und die anfangs violette Farbe verschwindet; die dabei entwickelten Gase leitet man in das Feuer, um sie zu verbrennen, da sie sehr schlecht riechen. Dieses Verfahren wurde zuerst von Lepaige 1846 in England ausgebeutet, Chatelain<sup>2)</sup> scheint mancherlei Verbesserungen eingeführt zu haben.

Man verwendet zu Palmöl gewöhnlich 9 Proc., zu den unreineren Fettsorten 10 bis 16 Proc. Schwefelsäure, die man durch den Rührapparat damit gemengt erhält, indess man auf 110<sup>0</sup> bis 115<sup>0</sup> C. während 12 bis 18 Stunden erhitzt. Die Masse lässt man drei bis vier Stunden abkühlen und dann in einen Kasten laufen, der zum dritten Theil mit Wasser gefüllt ist. Hier leitet man Wasserdampf ein und bringt das

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CX, S. 437. — <sup>2)</sup> Bullet. de la soc. d'Encourag. 1850, p. 81; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 301.

Gemisch auf  $100^{\circ}\text{C.}$ , wodurch die Verbindung der Schwefelsäure mit den fetten Säuren zerlegt und dieselben theils mit einem grösseren Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff als die fetten Säuren, woraus sie entstanden, theils unverändert ausgeschieden werden (s. Bd. III, S. 951 u. 953; Bd. V, S. 124) und obenauf schwimmen. Man peitscht sie lange mit immer neuem siedenden Wasser, in welches man Dampf leitet. Dann zieht man sie in ein Gefäss ab, wo man sie bei einer Temperatur von  $40^{\circ}$  bis  $50^{\circ}\text{C.}$  Wasser und fremde Körper absetzen lässt. Die geklärten fetten Säuren werden in einer flachen Pfanne mit abgehendem Feuer erwärmt, bis alles Wasser daraus entfernt ist. Dann bringt man sie in ein Destillationsgefäss, welches entweder auf freiem Feuer <sup>1)</sup> oder in einem Bleibade <sup>2)</sup> steht und auf diese Weise sehr gleichmässig erhitzt wird, oder man wendet, nach Milly <sup>3)</sup>, ein Luftbad an und leitet entweder in einem Schlangenrohr überhitzten Wasserdampf in die Fettmasse oder nur in den darüber befindlichen Raum des Destillationsgefässes. Während Frühere die Fettmasse auf  $300^{\circ}\text{C.}$  erhitzten und den glühenden Wasserdampf in feinen Strahlen hineinleiteten, erhitzt Milly nur auf  $180^{\circ}\text{C.}$  und leitet Dampf von nur  $150^{\circ}\text{C.}$  über die Oberfläche. Er soll auf diese Weise nur doppelt soviel Wasserdampf dem Gewicht nach bedürfen, um damit die Destillation der Fettsäuren zu befördern, als das Gewicht der letzteren beträgt, während von dem bei der höheren Temperatur aber durch das Fett geleiteten überhitzten Wasserdampf 16mal so viel erforderlich gewesen sein soll. Die mit dem Wasserdampf übergehenden und in einem Schlangenrohr nebst jenem condensirten Dämpfe der fetten Säuren sammeln sich auf dem Wasser. Bei Verarbeitung der Seifenwasser und geringerer Fettarten pflegen die Schmelzpunkte der zuerst und der zuletzt übergehenden Portionen nicht viel zu variiren, zwischen  $40^{\circ}$  und  $45^{\circ}\text{C.}$  zu liegen; die schwerer schmelzbaren treten in Mitte der Destillationszeit auf; bei Anwendung von Palmöl dagegen besitzt das zuerst auftretende Destillat einen Schmelzpunkt von  $54^{\circ}\text{C.}$ , während das letzte nur  $39^{\circ}\text{C.}$  zeigt <sup>4)</sup>. Das Palmöl, welches roh einen Schmelzpunkt von  $30^{\circ}\text{C.}$  hatte, schmolz nach der Behandlung mit Schwefelsäure vor dem Auswaschen bei  $38^{\circ}\text{C.}$ , nach dem Auskochen mit Wasser bei  $44^{\circ}\text{C.}$  Aus einer Destillirblase, deren Durchmesser 1,4 Meter, deren Höhe unter dem Deckel 1,8 Meter beträgt, soll man in 12 bis 15 Stunden 1900 bis 2200 Pfd. Palmöl destilliren können und 70 bis 80 Proc. destillirte und gepresste feste fette Säure erhalten, aus Fett aus Seifenwasser etwa 50 Proc., aus Olivenölsatz 55 bis 60, aus schlechtem Eingeweidealg 60 bis 65, aus Oelsäure 25 bis 30 Proc.

Die ersten Producte der Destillation des Palmöls sind so fest, dass man ihnen durch Pressen keine flüssige Säure mehr entziehen kann, sie sind fest genug, um direct zu Kerzen Verwendung zu finden; die späteren Producte schmilzt man um, giesst sie in die oben beschriebenen flachen Schalen zur Krystallisation, presst die Kuchen und

<sup>1)</sup> Amtl. Bericht d. allg. Industrieausstellung zu Lond. 1851, Bd. III, S. 498 u. folgd.; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 455; auch Boutigny Mechanics Magaz. 1853, Nr. 1559; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 279. — <sup>2)</sup> Poissat et Knab, Armengaud Genie industr. 1859, S. 276; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 216. — <sup>3)</sup> Payen, Précis de chim. industr. Paris, 1859, p. 598 u. Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 126. — <sup>4)</sup> Bullet. de la soc. d'Encourag. 1851, p. 892; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXII, S. 802.



schmilzt sie auf Wasser, welches durch Oxalsäure von Kalk befreit worden ist.

Die flüssigen abgepressten Producte können in ordinären Lampen gebrannt und zur Fabrikation ordinärer Seifen verwandt werden. Die braunen theerartigen Rückstände sollen auch noch zu schwarzer Seife gebraucht werden können oder zur Bereitung von Leuchtgas, wo sie allerdings gut brauchbar sind, aber sehr schlecht bezahlt werden.

In neuerer Zeit hat Tilghman<sup>1)</sup> ein Patent erhalten, die neutralen Fette zu zersetzen, lediglich durch Einwirkung der Wärme von 250° bis 340°C. auf ein Gemisch von Fett und Wasser. Er treibt dieses durch ein sehr langes zu einer vertical stehende Schlange gewundenes starkes Eisenrohr von  $\frac{1}{2}$  Zoll innerer Weite, welches bis zu der geeigneten Temperatur erhitzt ist. Wendet er kohlensaure Natronlösung statt Wasser an, so erhält er direct Seife schon bei Erwärmung des Gemisches auf 200°C. Melsens<sup>2)</sup> hat gefunden, dass reines Wasser ebenfalls bei 200°C. diese Zersetzung der Fette bewirkt, dass eine Temperatur von 171°C. aber schon genügt, wenn das Wasser mit Schwefelsäure angesäuert ist. Sein Apparat ist ein langer liegender Kessel, in dem die Mengung des Wassers und Fettes durch einen zweiten kleinen Kessel bewirkt wird, den man bald mit dem ersteren in Verbindung bringt, dadurch mit Dampf füllt, diesen alsdann in die Luft entweichen lässt und den Rest condensirt; der dadurch luftleer gewordene kleine Kessel saugt nun beim Oeffnen eines Hahnes Wasser und Fett aus dem unteren grossen Kessel, stellt man alsdann wieder zwischen den oberen Theilen beider Kessel eine Verbindung her, so wird das Flüssigkeitsgemisch mit Heftigkeit in den unteren Kessel getrieben und bewirkt dort Mischung der ganzen vorhandenen Flüssigkeiten.

Für gute Fett- und Oelsorten mag dies Verfahren immerhin das geeignetste sein, geringe werden dabei nicht farblos erhalten werden können, viele aber werden für die Seifenfabrikation so vorbereitet von grossem Vortheil sein, da sie sehr leicht mit kohlensaurem Natron zu verseifen sein müssen.

Bouis<sup>3)</sup> hat aus Ricinusöl durch Schmelzen mit Kalihydrat Brenzöl-säure in grosser Menge dargestellt (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 419). Da sie bei 127°C. schmilzt, so glaubt er, dass dieselbe mit Vortheil zur Verbesserung der leichter schmelzbaren Producte der Destillation der Fette behufs ihrer Anwendung zur Kerzenfabrikation verwendbar sei.

#### D. Darstellung der Kerzen.

Die Herstellung der Kerzen aus der gereinigten Masse der festen fetten Säuren kann als rein mechanische Operation nur kurz hier erwähnt werden. Spuren von Kalk, von Schwefelverbindungen, von Schwefelsäure oder Wasser, die in der Masse zurückgeblieben wären, würden alle Mühe, gute Kerzen zu liefern, vereiteln. Die grosse Neigung der Stearinsäure zu krystallisiren und zwar in grossen Blättern, wenn es langsam geschieht, hat Anfangs ebenfalls bedeutende Schwierigkeiten verursacht. Man erhielt ungleichartig durchsichtige Kerzen,

<sup>1)</sup> Repert. of pat. Invent. 1854; Bullet. de la soc. d'Encourag. 1855, p. 476; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 122. — <sup>2)</sup> Repert. of pat. Invent. 1855, p. 207; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 126. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 303; Wagner, Jahresber. d. chem. Technol. 1857, S. 455.

die leicht brachen. Man setzte arsenige Säure zu, wodurch allerdings sehr viel gleichmässiger aussehende minder krystallinische Kerzen erlangt wurden, aber die Schädlichkeit der beim Verbrennen entstehenden Arsendämpfe machte die Kerzen unbrauchbar; man setzte 2 bis 6 Proc. Wachs zu und erreichte dasselbe, aber die Kerzen wurden weniger weiss, erhielten einen höheren Preis und liessen sich schlechter giessen; endlich lernte man, dass, wenn die geschmolzene Stearinsäure gerührt wird, bis sich durch Abkühlung ein krystallinischer Brei bildet, nicht allein gleichmässig aussehende nicht zu brüchige Kerzen erhalten werden, sondern dass dann auch die Masse sich nicht mehr so sehr zusammenzieht, dass sie stellenweise den Docht verlässt und sich Löcher in der Mitte bilden und dass, wenn man die Kerzen in vorher bis 45° C. erwärmte Formen giesst, sie auch sehr gut von denselben loslassen, ohne dass der Kopf abreisst u. s. w., was sonst Alles oft vorkam. Bei der durch Destillation dargestellten Stearinsäure ist das Schwinden beim Erkalten sehr bedeutend, man pflegt daher besonders bei den daraus gefertigten Kerzen den Docht in der Form durch einen Uförmig gebogenen Draht, welcher plattgeschlagen ist, zu spannen, indem man die so gebildete Feder in das an der Spitze der Kerzenform vorstehend bleibende Dochtende einschreibt. Wenn der Docht dann oberhalb der aus einer schwach konischen Röhre bestehenden Form mit Hülfe einer durchbrochenen Scheibe befestigt und in der Achse der Kerzenform gespannt erhalten wird, so drückt die kleine Uförmige Feder nicht allein den Docht so fest an das Loch in der Spitze, dass keine Säure auslaufen kann, sondern sie giebt auch, wenn beim Erkalten die Kerze sich zusammenzieht, so viel nach, dass der Docht etwas in die Form gezogen werden und ein Brechen der Kerze nicht eintreten kann. Durch eine spiralförmige Drehung des Dochtes beim Einziehen in die Formen wird das Heraustreten desselben aus der Flamme der brennenden Kerze und dadurch seine Verzehrung befördert. Endlich hat Moryan<sup>1)</sup> einen Apparat construirt, wo sehr lange Dochtschnüre aufgespult sind und die vorherige Einführung der Dochte in jede neu mit Stearinsäure auszufüllende Kerzenform mechanisch bewirkt wird, so dass das Abschneiden erst nach dem Guss der Kerze erfolgt und an Docht wie namentlich an Arbeit bedeutend gespart wird.

Schon seit geraumer Zeit verfertigt man sogenannte plattirte Kerzen. Man füllt erst eine Reihe der Formröhren mit der weissesten Stearinsäure. Durch einen Mechanismus ist man im Stande, dieselben alle rasch auszugiessen. Es bleibt dann nur ein dünner Ueberzug an den inneren Wandungen der Form hängen. Nun füllt man die Formen mit einer minder weissen Sorte von Stearinsäure und giesst mit einer noch geringeren Sorte den Kopf voll. Dieser Kopf wird abgeschnitten und hat nur den Zweck das Entweichen von Luftblasen zu befördern, und das Nachsinken von Masse beim Erkalten und Zusammenziehen der Kerze zu gestatten.

Bevor man zu giessen beginnt, bringt man die Formen in einen Kasten mit doppelten Wandungen, zwischen welche man Dampf leiten kann und erwärmt sie auf 45° C.; entweder sitzt auf jeder Formröhre ein kleiner Trichter, oder dreissig solcher Röhren werden durch den gelochten Bo-

---

<sup>1)</sup> Encyclopädie der technischen Chemie von Muspratt, deutsch bearbeitet von Stohmann und Gerding. Braunschweig, 1856, Bd. I, S. 1016.

den eines flachen Kastens gesteckt, damit sie sich alle mit geschmolzener Masse füllen, wenn man den Kasten damit anfüllt. Die Dochte, welche aus lose geflochtenem Baumwollengarn bestehen, krümmen sich beim Brennen, treten aus der Flamme hervor, brennen ab und brauchen deshalb nicht geputzt zu werden. Sie müssen aber vorbereitet werden, damit sie sich gut krümmen, und die Asche auf das möglichst kleine Volumen beschränkt wird, indem dieselbe schmelzbar gemacht wird, damit sie beim Abfallen die Kerze nicht beschmutze. Diese Vorbereitung besteht darin, dass man die Dochte eine Stunde lang in eine auf  $45^{\circ}\text{C}$ . erwärmte Lösung von 6 bis 8 Thln. Borsäure und 4 Thln. Schwefelsäure in 1000 Thln. Wasser eintaucht, die Flüssigkeit dann durch eine Centrifuge ausschleudert und im Trockenschrank die Dochte vollends trocknet. Die beim Brennen sich bildenden kieselborsauren Salze sind so leicht schmelzbar, dass dieselben in der Flamme zu Glaskügelchen schmelzen.

Die fertig gegossenen Kerzen werden beschnitten, bisweilen mit verdünnter kohlensaurer Natronlauge gewaschen, wenn sie äusserlich nicht ganz rein erscheinen, sonst sofort zwischen wollenen Tüchern ohne Ende gerollt und dadurch polirt. Manche Fabrikanten pflegen sie auch noch mit einem Fabrikstempel zu versehen. Derselbe besteht aus Messing und wird durch eine ganz kleine daruntergestellte Flamme  $60^{\circ}\text{C}$ . warm erhalten. Sowie man die Kerze daraufdrückt, schmilzt die Form des Stempels aus.

H. Lemée<sup>1)</sup> empfiehlt Kerzenformen wie die gewöhnlichen Röhren aus einer Blei- und Zinnlegirung, welche der Länge nach getheilt und beim Giessen durch zwei Ringe verbunden gehalten werden. Man kann dieselben immer leicht gleichförmig einfetten und beseitigt dadurch die Schwierigkeit des Loslassens der gegossenen Kerzen.

Schreiber<sup>2)</sup> fand in grüngefärbten Stearinkerzen Schweinfurtergrün. Diese Färbung sollte nicht geduldet werden, da sie sicher die Entwicklung von Arsendämpfen veranlasst.

Landerer<sup>3)</sup> giebt an, dass, wenn man viele Stearinkerzen rasch auf einmal anzünden wolle, man die freien Dochtenden nur mit etwas Benzoë zu bestreichen und durch einen in Schiessbaumwolle verwandelten losen Baumwollfaden zu verbinden, diesen aber anzustecken brauche. Die Kerzen entzündeten sich leicht und brennen ruhig fort.

Die Stearinsäure dient ausser zur Darstellung der Kerzen zu verschiedenen Zwecken, namentlich wird sie wohl statt Wachs zu Salben u. dergl. verwendet; sie wird auch nicht selten dem Wachs betrügerischerweise zugesetzt (s. unter Wachs).

Es sind vielfältige Versuche angestellt<sup>4)</sup>, um die Stearinsäure als Beleuchtungsmaterial mit anderen, namentlich Wachs, zu vergleichen; besonders verdienen Karmarsch's Versuche Vertrauen. In seinen frühesten Versuchen fand Karmarsch die Leuchtkraft gleicher Gewichte von Wachs und Stearinsäure im Verhältniss von 100 : 75,6, bei späte-

<sup>1)</sup> Génie industr. 1857; Polyt. Centralbl. 1858, S. 481. — <sup>2)</sup> Buchn. Repert. Bd. VII, S. 87; Polyt. Centralbl. 1858, S. 1165. — <sup>3)</sup> Wittstein's Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. VIII, S. 201; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLII, S. 468. — <sup>4)</sup> Mittheil. d. hannov. Gew.-V. 1854, Hft. I; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 362, ferner Bd. LXXXIII, S. 221 u. Bd. LXXVI, S. 35. — Fyfe, Edinb. new phil. Journ. 1842, p. 221; Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXIV, S. 447. — Rudolph, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 329 u. ff.



ren Versuchen wie 100 zu 84, was von der Vervollkommnung des Materials herrührt (s. Art. Beleuchtung, Aufl. 2, Bd. II, S. 809).

Schubarth <sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass ein bestimmtes Gewicht Kerzen von kleinerem Caliber länger brennt, als ein ebenso grosses Gewicht aus demselben Material aber grösserem Caliber. So verbrannten von Stearinsäurelichtern aus verschiedenen Fabriken

4 Stück auf das Pfund in 10 Stunden 6,45 — 7,27 Loth

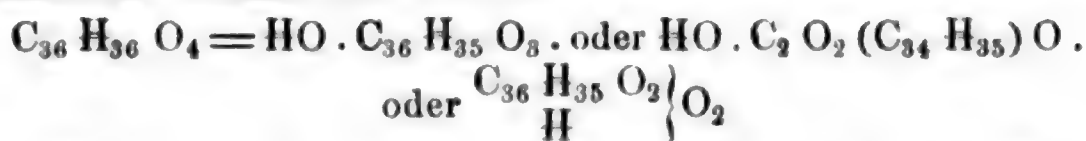
6 „ „ „ „ „ „ „ 6,07 — 6,43 „

8 „ „ „ „ „ „ „ 5,39 — 6,08 „

Nun ist zwar allerdings die Flamme der kleineren Sorten (wenn sie nicht mit ungewöhnlich dicken Dochten versehen werden) etwas weniger hell als jene der grösseren Sorten, aber nicht in einem so bedeutenden Verhältniss wie der mindere Consum. Deshalb sind Lichte von geringerem Caliber auch für gleiche Lichtintensität berechnet doch billiger als solche von stärkerem Caliber, so dass man, um gleiche Helligkeit mit Lichten, von denen 4 aufs Pfund gehen 24,1 Sgr., von denen 6 aufs Pfund gehen 22,5 Sgr. und von denen 8 aufs Pfd. gehen 20,2 Sgr. verwenden müsste.

V.

Stearinsäure, Talgsäure, Bassinsäure, Stearophan- oder Anamirtinsäure. Eine der schwerer schmelzbaren allgemeiner vorkommenden Fettsäuren. Formel:



Die Talgsäure ist zuerst von Chevreul in den festeren Thiertalgarten entdeckt; er erkannte später, dass sie von der Margarinsäure (*Acide margarique*) verschieden sei, wenn sie auch viele Eigenschaften mit ihr gemein habe; er nannte sie daher *Acide margareux*, und gab dem Hydrat die Formel  $\text{C}_{70} \text{H}_{70} \text{O}_7$ . Redtenbacher untersuchte diese Säure genauer, nach seinen Analysen berechnete er nach dem ältern Atomgewicht ( $\text{C} = 76,435$  oder  $6,11$ ) die Formel  $\text{C}_{68} \text{H}_{68} \text{O}_7$ , oder da die Säure dann als eine zweibasische zu betrachten wäre  $= 2 \text{HO} \cdot \text{C}_{68} \text{H}_{66} \text{O}_5$ . Gerhardt hielt die Formel  $\text{C}_{38} \text{H}_{38} \text{O}_4$  für richtiger. Erdmann und später Gerhardt und Laurent glaubten annehmen zu müssen, dass Stearinsäure und Margarinsäure ganz gleiche Zusammensetzung  $= \text{C}_{34} \text{H}_{34} \text{O}_4$  haben; sie nannten deshalb die letztere Säure auch Metastearinsäure. Spätere Untersuchungen, namentlich von Heintz, haben allgemein zu der Annahme der Formel  $\text{C}_{36} \text{H}_{36} \text{O}_4$  geführt, und auch die früheren Analysen Redtenbacher's, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs ( $\text{C} = 75$  oder  $6$ ) umgerechnet, stimmen gut mit dieser Formel.

Die Stearinsäure ist von Chevreul namentlich in den festeren Thierfetten, besonders im Rinds- und Hammeltalg gefunden; spätere Untersuchungen zeigten, dass sie auch in den weicheren Thierfetten, so in der Kuhbutter, im Menschen- und Gänsefett, im Schlangenfett, im Fett der Canthariden und im Wallrath vorkomme. Sie findet sich aber auch in den Pflanzenfetten, in bemerkbarer Menge z. B. in der Cacaobutter, in geringerer Menge im Baumöl, im fetten Oel des schwar-

<sup>1)</sup> Verh. d. Vereins zur Bef. d. Gewfl. 1841, S. 159. Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXIII, S. 221.

zen Senfsamens, im Fett von *Brindonia indica* (s. d. Art.) und andere mehr. Die von Francis aus den Kokkelskörnern dargestellte Stearophansäure, so wie die von Hardtwick aus dem Bassiaöl erhaltene Bassinsäure sind nach spätern Untersuchungen von Crowder unter sich identisch, und nach Heintz identisch mit der Stearinsäure des Hammeltalgs. Die Stearinsäure kommt also in den Fetten des Thier- wie des Pflanzenreichs ziemlich verbreitet vor; sie findet sich in diesen Fetten selten frei, wie z. B. ein Theil in den Kokkelskörnern, meistens findet sie sich als Glycerid, als Stearin, häufig wie es scheint als Tristearin (s. S. 198); bei der Verseifung geben diese Fette Stearinsäure. Nach Heintz ist auch die Margarinsäure (s. d. Art.) eine Verbindung von Stearinsäure mit Palmitinsäure, und beide lassen sich, nach ihm, durch fractionirte Fällung trennen. Nach Lewy soll sich Stearinsäure auch durch Erhitzen von Bienenwachs mit Kali-Kalk unter Wasserstoffentwicklung bilden; diese Angabe stimmt jedoch durchaus nicht mit den Versuchen von Warrington und Francis und mit denen von Brodie.

Zur Darstellung von reiner Stearinsäure benutzt man am besten Hammel- oder Rindstalg oder Cacaobutter; man kann auch das sogenannte Stearin der Stearinkerzenfabriken verwenden, besonders wenn es aus thierischem Talg dargestellt ist. Die genannten Fette enthalten Stearinsäure oder Palmitinsäure und Oelsäure. Um sie zu trennen, werden sie zuerst verseift. Chevreul benutzt zur Trennung der Säuren die Eigenschaft des neutralen stearinsäuren Kalis, durch viel Wasser zerlegt zu werden in lösliches freies Alkali und ungelöstes saures stearinsäures Salz. Er löst 1 Theil aus Hammeltalg bereitete Kaliseife in 6 Thln. kochendem Wasser und setzt dann 40 bis 50 Thle. kaltes Wasser hinzu; läst man die Flüssigkeit bei 12° bis 15° C. ruhig stehen, so setzt sich saures stearinsäures Salz gemengt mit saurem palmitinsäuren Salz ab. Man filtrirt den Bodensatz ab, dampft das Filtrat, nachdem es genau mit Salzsäure gesättigt ist, auf das anfängliche Volumen der concentrirten Seifenlösung ein, und verdünnt wieder stark mit Wasser, worauf sich beim Stehen wieder die sauren Salze der genannten Fettsäuren abscheiden. Die Flüssigkeit wird nochmals abgegossen, neutralisirt, eingedampft und mit Wasser verdünnt, und diese Operationen werden wiederholt, so lange sich noch fettsaure Salze abscheiden, worauf zuletzt fast reines ölsaures Kali zurübleibt. Die verschiedenen Niederschläge von stearin- und margarinsäurem Kali werden in der 20- bis 24fachen Menge siedenden Alkohols von 0,82 specif. Gewicht gelöst, aus welcher Lösung sich beim Erkalten saures stearinsäures Kali abscheidet, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt, bis die aus einer Probe des Salzes mit Salzsäure abgeschiedene Fettsäure bei 70° C. schmilzt. Hat die Säure einen niedrigeren Schmelzpunkt, so wird das Salz nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Ist es endlich rein, so löst man es in kochendem Wasser und zersetzt es mit Salzsäure; die Fettsäure wird in Wasser umgeschmolzen und endlich aus Alkohol noch umkrystallisirt.

Gewöhnlich stellt man die Stearinsäure aus Hammeltalg oder zweckmässiger aus Cacaobutter so dar, dass man diese Fette mit Natronlauge verseift, den Seifenleim mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, die abgeschiedenen Fettsäuren nach dem Erkalten abnimmt, mit Wasser abwäscht, und dann in möglichst wenig heissem Alkohol löst; beim Erkalten scheidet sich der grössere Theil der festen Säure ab, die Oel-

säure bleibt aber gelöst; um diese zu entfernen, presst man nach dem Abtropfen die Masse stark ab, löst den Rückstand wieder in wenig heissem Alkohol, und presst den Rückstand wieder ab. Das so erhaltene Gemenge von Fettsäuren kann durch Umkrystallisiren aus grösseren Mengen Alkohol, wobei man nur das zuerst Auskrystallisirende nimmt, gereinigt werden; es gelingt aber schwierig auf diesem Wege ein reines Product zu erhalten; man erhält leichter die reine Stearinsäure, wenn man aus der alkoholischen Lösung des Gemenges von Stearinsäure und Palmitinsäure fractionirt mit einem Salz ausfällt, wobei sich zuerst stearinsaures Salz abscheidet. Zu diesem Zweck eignet sich essigsaures Baryt-, Blei- oder auch Magnesia-Salz.

Man verfährt, nach Heintz, hier so, dass man die unreine Fettsäure (4 Thle.), deren Schmelzpunkt bei etwa  $60^{\circ}$  C. liegt, in so viel Alkohol löst, dass beim Erkalten selbst bei  $0^{\circ}$  C. nichts auskrystallisirt, man versetzt die heisse Lösung mit einer siedenden alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia (1 Thl.). Das beim Erkalten sich abscheidende Magnesiasalz wird abgepresst, und mit einer grossen Menge verdünnter Salzsäure anhaltend gekocht. Die dadurch freigemachte, nach dem Erkalten erstarrte Fettsäure wird dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt von  $69^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  C. zeigt.

Die Stearinsäure aus Kokkelskörnern (Stearophansäure) wird am besten aus dem reinen Stearophanin (s. d. Art.) durch Verseifen mit Kalilauge dargestellt. Durch Aussalzen der Seife und Zerlegung der in Wasser gelösten reinen Seife mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Fettsäure in kleinen Nadeln erhalten; diese Säure ist wohl nicht ganz rein, denn sie schmilzt schon bei  $68^{\circ}$  C., beim Erkalten erstarrt die Masse in sternförmigen Gruppen von glänzend weisser Farbe.

Im Grossen stellt man unreine Stearinsäure zu den Stearinkerzen durch Verseifen verschiedener härterer Fette gewöhnlich mit Kalk dar; durch Zersetzen der Kalkseife mit Schwefelsäure erhält man ein Gemenge von Fettsäure, das dann zuerst in der Kälte, darauf in der Wärme ausgepresst wird, um die leichter schmelzbare Säure von der schwerer schmelzbaren Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure zu trennen. Dieser Process ist unter Stearinkerzenfabrikation ausführlicher beschrieben.

Die reine Stearinsäure ist meist krystallinisch; aus Alkohol krystallisirt bildet sie perlmutterglänzende Blätter oder Nadeln, sie ist geruchlos und geschmacklos, sie ist bei niedriger Temperatur schwerer als Wasser, ihr specifisches Gewicht ist bei  $0^{\circ} = 1,01$  (Saussure); bei  $9^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$  C. hat sie das gleiche specifische Gewicht des Wassers, sie schmilzt bei  $69^{\circ}$  bis  $69,2^{\circ}$  C. (Heintz), bei  $70^{\circ}$  C. (Darby, Bouis u. A.), die Stearophansäure schmilzt bei  $68^{\circ}$  C. (Francis), die Bassinsäure bei  $70,5^{\circ}$  C.; nach Chevreul schmilzt sie bei  $75^{\circ}$  C. und erstarrt bei  $70^{\circ}$  C.

Wird Stearinsäure mit leichter schmelzbarer Fettsäure zusammengeschmolzen, so hat das Gemenge nicht den mittleren Schmelzpunkt, sondern dieser liegt meistens niedriger als der berechnete, oft selbst niedriger als der der leichter schmelzbaren Säure für sich; es tritt hier ganz die gleiche Erscheinung ein, wie bei manchen Metalllegirungen, so zwischen Blei und Zinn allein oder mit Wismuth. Gottlieb machte bei den Fettsäuren zuerst auf diese Erscheinung aufmerksam; Heintz



hat die Schmelzpunkte verschiedener Gemenge mit Stearinsäure genau ermittelt. Nach ihm schmilzt ein Gemenge von 100 Stearinsäure mit 11, mit 150 und mit 900 Palmitinsäure bei  $67,7^{\circ}$ ,  $56,3^{\circ}$  und  $60,1^{\circ}$  C. — 100 Stearinsäure mit 11, mit 400, mit 900 Myristinsäure schmelzen bei  $67,1^{\circ}$ , bei  $47,8^{\circ}$ , bei  $51,7^{\circ}$  C., 100 Stearinsäure mit 11, mit 400, mit 900 Laurostearinsäure haben den Schmelzpunkt bei  $67,0^{\circ}$ , bei  $38,5^{\circ}$  und bei  $41,5^{\circ}$  C., 100 Stearinsäure mit 200 Palmitinsäure und 466,6 Myristinsäure schmelzen bei  $44,0^{\circ}$  C. Ausführliche Zusammenstellung der Schmelzpunkte solcher Gemenge s. unter Schmelzpunkt Bd. VII, S. 372 u. folgd.

Die reine Stearinsäure dehnt sich vor dem Schmelzen weniger aus als Wachs, im Moment des Schmelzens aber um 11 Proc.; wird das Volumen der festen Säure bei  $0^{\circ}$  C. = 1 gesetzt, so ist es bei  $50^{\circ}$  C. = 1,038, bei  $60^{\circ}$  C. = 1,054; bei  $70^{\circ}$  C. = 1,079, und nach dem Schmelzen bei  $70^{\circ}$  C. = 1,198. Das Volumen der festen Säure ist bei verschiedenen Temperaturen:

$$V = 1 + 0,0013490 t - 0,000034007 t^2 + 0,00000044180 t^3,$$

das der flüssigen Säure:

$$V = 1,1980 + 0,001009 \delta, \text{ oder } \mathfrak{B} = 1 + 0,000842 \delta,$$

wo  $V$  das Volumen der festen Säure bei  $0^{\circ}$  C. = 1,  $\mathfrak{B}$  das Volumen der flüssigen Säure bei  $70^{\circ}$  C. = 1;  $t$  die Temperaturen unter  $70^{\circ}$  C.,  $\delta$  die Temperaturen über  $70^{\circ}$  C. sind (Kopp). Nach Saussure ist das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure = 0,854. Sie erstarrt beim Erkalten schuppig krystallinisch oder in glänzenden Nadeln.

Die Stearinsäure ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leichter in Aether, in Benzol in flüchtigen und fetten Oelen.

Die reine Säure lässt sich in kleinen Mengen (15 bis 21 Grm.) unverändert überdestilliren, doch muss man die Operation unterbrechen, sobald der Rückstand anfängt sich zu färben.

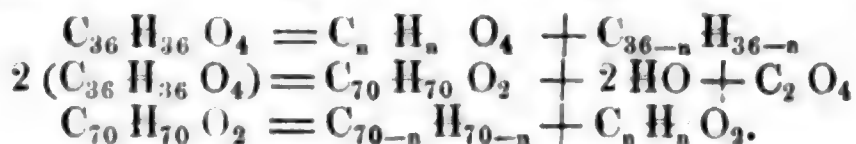
Wendet man unreine Säure oder grössere Mengen an, so zersetzt sich ein Theil. Die Zersetzung ist hierbei durchaus nicht einfach, sondern es gehen mehrere Zerlegungen neben einander vor. Nach Chevreul wird nur ein kleiner Theil der Säure zersetzt, und es bildet sich Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser. Nach Redtenbacher wird die Stearinsäure grösstentheils zersetzt, es destillirt Margarinsäure, Margaron, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser. Heintz<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass das Destillat aber nicht Margarinsäure ist, sondern unreine Stearinsäure; nach ihm ist die grösste Masse des Destillats fest, ausserdem erhält man ein wässeriges Destillat und gasförmige Producte. Das feste Destillat enthält viele reine Stearinsäure und einige nicht saure Körper, die beim Behandeln mit Kalk und Aether ausgezogen werden; der Aether löst hierbei Stearon (s. unten) und eine feste aber leichter schmelzbare und leichter lösliche Substanz und flüssige ölige Stoffe; bei der fractionirten Destillation dieser letzteren fing das Sieden bei  $270^{\circ}$  C. an, der Siedepunkt stieg über  $309^{\circ}$  C.; die Destillate erstarrten um so leichter, bei je höherer Temperatur sie übergegangen waren; das letzte Destillat enthielt weniger als 1 Proc. Sauerstoff und gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff; demnach

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 272; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 418; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1855. S. 514.

enthalten diese öligen Producte wahrscheinlich Kohlenwasserstoff,  $C_n H_n$ , und Ketone,  $C_n H_n O_2$ .

Aus dem festen Destillat der Stearinsäure liess sich durch Erhitzen auf  $150^\circ C$ . ein öliges Destillat trennen, dessen empirische Zusammensetzung der Formel  $C_{70} H_{70} O$  entspricht, es enthält daher auch wahrscheinlich Kohlenwasserstoff,  $C_n H_n$ , und Aceton,  $C_n H_n O_2$ . Das wässrige Destillat der Stearinsäure enthält Essigsäure und eine höhere Säure derselben Reihe, wahrscheinlich Buttersäure. Unter den gasförmigen Producten liess sich Kohlensäure nachweisen.

Die Bildung dieser verschiedenen neben einander sich bildenden Producte lässt sich nach folgenden Gleichungen erklären:



Die bei der Destillation von Stearinsäure zurückbleibende Masse enthält nur wenig saure Körper, dagegen wesentlich die gleichen nicht sauren Körper, wie sie in dem neutralen Theil des Destillats sich fanden, namentlich Stearon (s. unten).

Wasserfreie Phosphorsäure zersetzt die Stearinsäure beim Zusammenschmelzen im Wasserbad, wird die Masse dann mit Wasser gekocht, so scheidet sich eine gelatinöse Masse ab, der man durch Kalilauge, worin sie fast ganz unlöslich ist, die unveränderte Stearinsäure entzieht; es setzt sich dabei ein dickes bräunliches Oel ab, das noch heiss abgenommen und mit kochendem Alkohol wiederholt behandelt wird. Dieser Körper ist schwierig farblos zu erhalten, er hat die Formel  $C_{36} H_{34} O_2$ , das sind die Elemente des Stearinsäurehydrats minus Wasser; es ist eine fast ganz unkrystallinische spröde und leicht zerreibliche Masse, sie schmilzt zwischen  $54^\circ$  und  $60^\circ C$ ., ist selbst in kochendem Alkohol fast unlöslich, löst sich aber leicht in Aether. Dieser Körper verhält sich ganz indifferent, er wird selbst von kochender Kalilauge nicht merklich angegriffen; durch Behandeln mit Salzsäure wird er nach und nach in eine wachsartige Masse verwandelt (Erdmann<sup>1)</sup>). Phosphorperchlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch auf Stearinsäure ein; beim gelinden Erwärmen steigt die Temperatur der Masse leicht über  $150^\circ C$ .; es bildet sich zuerst eine farblose Flüssigkeit, die sich dann plötzlich braun färbt und zuletzt schwarz wird, ohne ihre Flüssigkeit zu verlieren. Beim Erhitzen entwickelt sich Salzsäure, und es destillirt neben wenig Wasser unveränderte Stearinsäure, ein Kohlenwasserstoff und ein fester Körper von nicht ermittelter Zusammensetzung, der in Alkohol viel weniger löslich ist als Stearinsäure (Chiozza).

Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Salpetersäure wird die Fettsäure theilweise oxydirt, das Product hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als vorher, und man nahm daher früher an, dass die Stearinsäure hierbei unter Aufnahme von Sauerstoff in Margarinsäure übergehe:  $C_{68} H_{68} O_7 + O = 2 (C_{34} H_{34} O_4)$ . Nach Heintz wird hierbei nur ein kleiner Theil der Stearinsäure oxydirt, es bilden sich kohlen- und wasserstoffärmere Fettsäuren, die, der unveränderten Stearinsäure beigemischt, ihren Schmelzpunkt erniedrigen; durch Umkrystallisiren

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 500.

aus Alkohol lässt sich aber die Stearinsäure wieder rein abscheiden (Heintz<sup>1)</sup>).

Wird das Kochen mit starker Salpetersäure längere Zeit fortgesetzt, so wird die Stearinsäure vollständiger oxydirt, es bilden sich verschiedene flüchtige Fettsäuren, welche überdestilliren, während verschiedene Säuren der Oxalsäurereihe, Korksäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure in der Retorte sich finden (Bromeis).

Wässrige Chromsäure mit Stearinsäure erhitzt, giebt auch ein Gemenge von Stearinsäure mit anderen Säuren, welches bei etwa 60° C. schmilzt.

Chlor und Brom werden, nach Lefort, nur in geringer Menge von Stearinsäure aufgenommen, und ohne Entwicklung von Chlor- oder Bromwasserstoff. Nach Hardtwick zersetzt trockenes Chlorgas die Stearinsäure (aus Bassiaöl), wenn es anhaltend in die Säure geleitet wird, während man sie im Wasserbad geschmolzen erhält; die Säure, zuerst dünnflüssig wie Wasser, wird später aber dickflüssig und zähe wie Gummi, zuletzt (nach zwei- bis dreiwöchiger Behandlung mit Chlor) verwandelt sie sich in eine gelbe harzähnliche Substanz, die nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, leicht zu pulvernden Masse erstarrt. Dieser Körper ist Chlorstearinsäure (Chlorbassinsäure),  $C_{36}H_{26}Cl_{10}O_4$ , sie ist in Alkohol löslich, die Lösung ist sauer und verbindet sich mit Basen. Das Baryt- und Bleisalz ist unlöslich, das Kalisalz ist unlöslich in Wasser aber löslich in Alkohol (Hardtwick<sup>2)</sup>).

Wird Stearinsäure mit  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichtes an kaustischem Kalk gemengt destillirt, so geht ein butterartiges Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit brenzlichem Oel, Gasen und verschiedenen festen Körpern über; Bussy hatte unter diesen Destillationsproducten einen, dem Margaron ähnlichen, bei 86° C. schmelzenden Körper gefunden, den er Stearon nannte, und der, nach ihm, die Formel  $C_{68}H_{67}O$  hatte. Nach Redtenbacher bildet sich, wie bei der trockenen Destillation, sowohl von Stearinsäure allein, wie auch des Gemenges mit Kalk neben anderen Körpern eine mit dem Margaron,  $C_{66}H_{66}O_2$ , identische, bei 77° C. schmelzende Substanz; ein ander Mal erhielt er einen bei 82° C. schmelzenden Körper, der auch Margaron oder vielleicht Margaryloxyd ist,  $C_{34}H_{33}O$  (s. d. Art. Bd. V, S. 134 u. S. 135). Aus dem neben dem Stearon und den festen Kohlenwasserstoffen übergehenden brenzlichen Oel konnte Redtenbacher durch wiederholte fractionirte Destillation ein Oel von der Zusammensetzung  $C_nH_n$  abscheiden.

Rowney fand unter den Zersetzungsproducten der Stearinsäure mit Kalk einen bei 76° C. schmelzenden Körper von gleicher oder nahezu gleicher Zusammensetzung wie Redtenbacher's Stearon, der, nach ihm, aber  $C_{56}H_{56}O_2$  ist, und den er Stearen nennt (s. d. Art. S. 195).

Heintz erhielt durch Erhitzen von Stearinsäure mit Kalk einen Körper, dessen Zusammensetzung nach ihm  $C_{70}H_{70}O_2$  ist, und der daher wenigstens die Zusammensetzung des eigentlichen Ketons der Stearinsäure hat. Nach ihm bilden sich bei der trockenen Destillation von Stearinsäure mit Kalk gasförmige Producte in nicht bedeutender Menge,

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 433; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 56; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1854. S. 446. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Qu. J. T. II, p. 231; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 268.



hauptsächlich Kohlenwasserstoffe,  $C_n H_n$ ; bei sehr starkem Erhitzen entsteht auch durch Zersetzung derselben unter Abscheidung von Kohle Grubengas; daneben destillirt ein nicht sauer reagirendes Wasser und ein nach dem Erkalten krystallinisches Product, welches hauptsächlich Stearon enthält (s. d. Art.), nebst wahrscheinlich durch Zersetzung desselben entstandenen anderen Ketonen.

Wird Stearinsäure mit überschüssigem Anilin auf etwa  $130^{\circ} C$ . erhitzt, so erhält man aus dem Rückstande nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Stearinsäure-Anilid:  $C_{48} H_{41} NO_2 = C_{36} \overset{C_{12} H_5}{H_{35} O_2} \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} N. Es$  krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei  $93,6^{\circ} C$ . schmelzen.

Fe.

**Stearinsäure-Anhydrid.** Wasserfreie Stearinsäure, Stearin-Stearat:  $C_{36} H_{35} O_3$  oder  $C_{72} H_{70} O_6 = C_{36} \overset{H_{35} O_2}{H_{35} O_2} \left. \begin{matrix} \\ O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ . Man erhält dieses Anhydrid durch Behandeln von stearinsaurem Kali mit Phosphoroxychlorid, es lässt sich aber nicht vollständig von der beigemengten Stearinsäure trennen, daher seine Eigenschaften nicht weiter beschrieben sind (Malerba<sup>1</sup>).

**Stearin-Benzoesäure-Anhydrid, Wasserfreie Benzoyl-Stearinsäure, Stearinsäure Benzoesäure:**  $C_{50} H_{40} O_6 = C_{14} H_5 O_3 \cdot C_{36} H_{35} O_3 = C_{36} \overset{H_{35} O_2}{H_{35} O_2} \left. \begin{matrix} \\ O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ . Diese Verbindung wird durch Erhitzen von stearinsaurem Kali mit Benzoylchlorid im Oelbad erhalten; man zieht die Masse mit siedendem absoluten Aether aus, beim Erkalten des Filtrats krystallisirt die Doppelverbindung in glänzenden bei  $70^{\circ} C$ . schmelzenden Blättchen (Malerba).

Fe.

**Stearinsäure Salze.** Talgsäure Salze. Bassiansäure oder stearophansäure Salze *Stéarates*. Die Stearinsäure verbindet sich mit anorganischen wie organischen Basen; sie bildet mit Glyceryloxyd das Stearin (s. d. Art. S. 196); diesen analoge Verbindungen bildet sie, nach Berthelot, mit verschiedenen Zuckerarten, so mit Mannit, Quercit, Trehalone u. s. w. (s. d. Art.). Die Stearinsäure ist eine einbasische Säure, ihre neutralen Salze sind  $RO \cdot C_{36} H_{35} O_3 = C_{36} \overset{H_{35} O_2}{H_{35} O_2} \left. \begin{matrix} \\ R \end{matrix} \right\} O_2$ , diese bilden mit den Alkalien einige saure Salze, die als Doppelverbindungen von neutralem Salz mit Stearinsäurehydrat anzusehen sind. Die Stearinsäure verbindet sich direct mit den Basen und zersetzt auch die kohlen sauren Salze. Die stearinsauren Salze können in dieser Weise oder auch durch Zersetzung von Stearin mit reinen Basen erhalten werden; im letzteren Falle unter Abscheidung von Glycerin oder dessen Zersetzungsproducten.

Die trockenen stearinsauren Salze werden von Wasser schwierig befeuchtet, sie fühlen sich fettig und seifenartig an.

Die stearinsauren Alkalien lassen sich in der angegebenen Weise darstellen, sie sind in wenig reinem Wasser löslich, die concentrirten Lösungen sind zähe (Seifenleim), durch überschüssiges Wasser werden

<sup>1</sup>) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 104; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1855. S. 446.

sie zersetzt, es scheidet sich schwer lösliches saures Salz ab, während das Wasser freies Alkali und damit etwas neutrales Salz löst. Die wässerigen Lösungen bilden leicht einen Schaum (Seifenschaum). Die Alkalisalze sind in Wasser unlöslich, wenn dieses hinreichend Salze oder viel freies Alkali enthält, und sie können daher aus ihren wässerigen Lösungen durch Zusatz von Salzen, namentlich von Chlornatrium oder von freiem Alkalihydrat, abgeschieden werden (Aussalzen der Seifen, s. d. Bd. VII, S. 754 u. 755). Die stearinsäuren Alkalien sind auch in Alkohol, leichter in der Wärme als in der Kälte löslich, sie lösen sich aber darin weniger leicht als palmitinsäure Salze. Aether löst die neutralen Alkali-Stearate nicht, den sauren entzieht er Säure und verwandelt sie in neutrales Salz.

Die Verbindungen der Stearinsäure mit den Erdalkalien oder Erden und mit den schweren Metalloxyden sind in Wasser nicht löslich, sie lassen sich daher durch Fällern aus den stearinsäuren Alkalien darstellen.

Die stearinsäuren Salze sind schmelzbar und werden durch stärkeres Erhitzen zersetzt, wobei sich namentlich ölige Kohlenwasserstoffe verflüchtigen unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes. Alle stärkeren Säuren zersetzen die stearinsäuren Salze leicht unter Abscheidung von Stearinsäure. Die in Wasser löslichen stearinsäuren Salze werden durch die Salze aller Basen, welche mit dieser Säure unlösliche Verbindung eingehen, aus ihrer wässerigen Lösung gefällt. Mit Phosphoroxychlorid erhitzt, geben die stearinsäuren Alkalien Stearinsäureanhydrid, mit Benzoylchlorid oder anderen Chloriden bilden sich Doppelanhydride. Stearinsaurer Kalk giebt bei der trockenen Destillation neben Stearon verschiedene andere Ketone von niedrigerem Atomgewicht, und flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe; alle diese letzteren Producte wohl erst durch secundäre Zersetzung von einem Theil Stearon selbst.

Die stearinsäuren Alkalien zeichnen sich von den Salzen der ähnlichen fetten Säuren durch grössere Härte aus, sie bilden einen wesentlichen Bestandtheil der gewöhnlichen Talgseifen, namentlich enthalten diese Natronsalz; in geringerer Menge ist dieses Salz auch in Olivenseife u. s. w. enthalten. In der Zersetzung dieser Alkalisalze unter Abscheidung von freiem Alkali beruht ein Theil der Wirkung der Seife in ihrer Anwendung zum Waschen (s. Bd. VII, S. 754).

Stearinsäures Aethyloxyd:  $C_{40}H_{80}O_4 = C_4H_5O \cdot C_{36}H_{75}O_3 = \begin{matrix} C_{36}H_{75}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \bigg\} O_2$ . Dieser Aether ist von Redtenbacher dargestellt, später auch von Stenhouse, Duffy, Crowder, Pebal und Heintz untersucht. Er bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Stearinsäure in Alkohol, oder wenn man die fette Säure mit Alkohol und Schwefelsäure einige Zeit kochen lässt; nach Duffy entsteht er auch bei der Einwirkung von Natrium-Alkoholat auf eine Lösung von Stearin (nicht bei Anwendung von Lösung der Stearinsäure in absolutem Alkohol).

Am leichtesten lässt sich dieser Aether darstellen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine kochende Lösung von Stearinsäure in starkem Alkohol. Beim allmäligen Erkalten scheidet sich der Aether auf der sauren Flüssigkeit als ein Oel ab, das bald fest wird. Man wäscht dieses Product zuerst mit kaltem Alkohol, löst es dann in kochen-

dem Alkohol, und tröpfelt in diese Lösung langsam eine verdünnte kochende wässrige Lösung von kohlensaurem Natron; der Stearinsäureäther scheidet sich bald als eine zuerst ölige später erstarrende Schicht ab, die man in Alkohol löst und aus dieser Lösung durch Wasser fällt. Durch Wiederholen dieser Operationen wird die Verbindung rein erhalten.

Duffy erhielt Stearinsäureäther, indem er eine Lösung von Natrium oder Kalium in absolutem Alkohol mit der äquivalenten Menge Stearin (nicht Stearinsäure) kocht, den Alkohol danach abdestillirt und den Rückstand mit Wasser versetzt; die sich abscheidende ölige beim Erkalten erstarrende Schicht von unreinem Aether giebt durch Umkrystallisiren aus Alkohol reines stearinsaures Aethyloxyd.

Dieselbe Verbindung entstand auch, als trockenes stearinsaures Kali mit Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Glasröhren einige Zeit auf 150° C. erhitzt war, und die gallertartige Masse dann mit Alkohol haltendem Aether ausgezogen wurde; beim Abdampfen des Filtrats krystallisirte der Aether, wahrscheinlich gebildet durch die Einwirkung von Alkohol auf Stearylchlorid:  $C_{36}H_{35}O_2Cl$  (Pebal).

Der Stearinsäureäther ist zuerst weich, wird aber bald hart und spröde, er ist weiss und im Bruch krystallinisch, geruch- und geschmacklos; aus Alkohol krystallisirt er in weissen seideartigen Nadeln. Er schmilzt bei 33° C. (33,7° C. Heintz, Duffy; 33,3° C. Crowder; 35° C. Francis; 31° C. Redtenbacher, Hanhart). Er siedet bei 165° C., wird aber dabei vollständig zersetzt. Kochendes Wasser zerlegt den Aether nicht, mit alkoholischer Alkalilauge erhitzt zerfällt er leicht.

Stearinsaures Amyloxyd:  $C_{46}H_{46}O_4 = C_{10}H_{11}O \cdot C_{36}H_{35}O_3$  oder  $\left. \begin{matrix} C_{36}H_{35}O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\} O_2$ . Der Amylstearinsäureäther wird in gleicher Weise dargestellt, wie der Aethyläther durch Behandlung der Lösung der Säure in Amylalkohol mit Salzsäuregas. Er bildet sich auch nach dem von Duffy angegebenen Verfahren bei Einwirkung von Natron-Amyloxyd auf Stearin.

Das stearinsäure Amyloxyd ist eine helldurchscheinende weiche und klebende weisse Masse; es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether, und scheidet sich aus diesen Lösungen wieder gallertartig ab; es schmilzt bei 25,5° C. (Duffy; 25° C. Hanhart). Es wird leicht beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, aber nicht durch wässriges Alkali zersetzt.

Stearinsaures Ammoniumoxyd. 1) Neutrales Salz,  $NH_4O \cdot C_{36}H_{35}O_3$ , bildet sich, wenn man fein vertheiltes Stearinsäurehydrat einer Atmosphäre von Ammoniakgas so lange aussetzt, als noch von diesem Salze absorbirt wird. Das so erhaltene Salz ist weiss, fast geruchlos, aber alkalisch schmeckend; in einer Atmosphäre von Ammoniak lässt es sich sublimiren; bei der Sublimation selbst verliert die Verbindung aber einen Theil ihres Ammoniaks, den sie beim Erkalten wieder aufnimmt. Bei der trockenen Destillation in lufthaltenden Gefässen giebt dieses Salz zuerst Ammoniak ab, und später sublimirt ein brenzliches Product, welches vielleicht Stearamid enthält.

Das Salz lässt sich auf nassem Wege darstellen, wenn man krystallisirte Stearinsäure in verschlossenen Gläsern mit concentrirtem kaustischen Ammoniak einige Zeit in Berührung lässt; die Säure nimmt



hier das Ammoniak auf, ohne seine äussere Form zu ändern, oder ohne dass sich auch nur eine geringe Menge des Salzes in der Flüssigkeit löst. In verdünntem wässerigen Ammoniak löst sich aber das Salz und krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen; ist die Lösung concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Gallerte.

2) Saures Salz bildet sich beim Austrocknen des neutralen Salzes an der Luft, wobei es als weisse geruchlose fettig anzufühlende Masse zurückbleibt, oder wenn man die ammoniakalische Lösung des neutralen Salzes in eine grosse Menge kochendes Wasser giesst; es scheidet sich dann beim Erkalten in feinen perlmutterglänzenden Schuppen ab.

Das saure Salz bleibt auch zurück, wenn man das neutrale Salz mit kaltem Wasser auswäscht. Es ist in kochendem Wasser ein wenig löslich.

Stearinsaurer Baryt:  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_3$ , wird erhalten durch Fällen einer heissen alkoholischen Lösung von stearinsäurem Alkali mit heisser Chlorbariumlösung, oder wenn man eine heisse alkoholische Lösung von Stearinsäure mit einer heissen wässerigen Lösung von essigsäurem Baryt fällt. Der stearinsäure Baryt ist ein weisses krystallinisches Pulver aus mikroskopischen Blättchen bestehend; aus einer verdünnten Lösung der Säure in Alkohol mit essigsäurem Baryt gefällt, scheidet es sich beim Erkalten in deutlichen Krystallblättchen ab. Das Salz hat, wenn trocken, Perlmutterglanz, ist unlöslich in Wasser, und zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Stearinsäures Bleioxyd. 1) Neutrales Salz,  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_3$ , bildet sich beim Fällen von heisser alkoholischer Lösung des Natronsalzes mit heisser wässriger Lösung von salpetersäurem oder essigsäurem Bleioxyd; im letzten Falle muss die Lösung des Bleisalzes zuerst mit etwas Essigsäure versetzt sein, um die Beimengung von basischem Salz zu verhindern. Der sehr voluminöse Niederschlag wird zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildet das Salz ein schneeweisses schweres amorphes Pulver, das dann nicht mehr von Wasser befeuchtet wird, wenn man es nicht zuerst mit Alkohol angerieben hat. Das Salz ist unlöslich in Wasser, auch Alkohol und Aether lösen in der Siedhitze nur sehr geringe Mengen des Salzes auf, dagegen löst es sich in jeder Menge in siedendem Terpentinöl, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten als gelatinöse Masse abscheidet. Das trockene Salz schmilzt bei  $125^\circ \text{C}$ . zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, aber amorphen Masse.

2) Saures Salz:  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_3 \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_4$  (?). Nach Chevreul bildet sich ein saures Salz, wenn man 100 Thle. Stearinsäure mit 21 Thln. pulverigem Bleioxyd zusammenschmilzt; im flüssigen Zustande ist die Masse weiss und durchscheinend, nach dem Erkalten fast hellgrau mit strahligem Bruch. Kochender Alkohol von 0,823 specif. Gewicht löst aus der Masse ein saures Salz unter Zurücklassung von neutralem Salz, kochender Aether entzieht ihm freie Säure; in kochendem Terpentinöl löst das Salz sich vollständig, scheidet sich beim Erkalten aber wieder gallertartig ab. Das Salz schmilzt zwischen  $95^\circ$  und  $100^\circ \text{C}$ .

3) Basisches Salz,  $4\text{PbO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{O}_3$  (?), bildet sich beim Kochen von Stearinsäure mit basisch-essigsäurem Blei bei Abschluss der Luft. Es ist eine weisse harte durchscheinende leicht schmelzbare Masse.

**Stearinsäures Kali.** 1) **Neutrales Salz**,  $\text{KO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_2$ , bildet sich beim Kochen von Stearinsäure mit Kalilauge. Man löst 1 Thl. Stearinsäure in 1 Thl. Kalihydrat und 20 Thln. Wasser, beim Erkalten scheidet das Salz sich in krystallinischen Massen ab; man presst diese aus und löst sie in dem 15- bis 20fachen Gewicht heissen Alkohols, worauf beim Erkalten das reine Salz krystallisirt. Nach Heintz erhält man das Salz am leichtesten rein, wenn man die siedende Lösung der Säure in Alkohol mit einer heissen wässerigen Lösung von kohlen-saurem Kali im Ueberschuss versetzt, die Masse zum Trocknen verdampft und den Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol auszieht; aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das reine neutrale Salz krystallinisch ab.

Das neutrale stearinsäure Kali bildet weisse glänzende sich fettig anfühlende Blättchen von schwach alkalischem Geschmack. Mit 10 Thln. kaltem Wasser gemischt, schwillt es allmähig zu einer schleimigen Masse auf, die bei  $99^\circ \text{C}$ . zu einer klaren Flüssigkeit zergeht (Seifen-leim), welche beim Erkalten wieder schleimig wird. Eine noch concentrirtere heisse wässerige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer steifen Gallerte. Wird die concentrirte wässerige Lösung des Salzes in 10 oder 20 Thle. Wasser mit etwa 1000 Thln. Wasser verdünnt, so findet eine Zersetzung statt; es scheidet sich saures Salz in kleinen perl-mutterglänzenden Schuppen ab, während freies Kalihydrat und damit etwas stearinsäures Kali in Lösung bleibt.

Neutrales stearinsäures Kali löst sich in  $6\frac{2}{3}$  Thln. kochendem ab-soluten Alkohol, oder in 10 Thln. 93grädigem (0,821 specif. Gewicht) Alkohol bei  $66^\circ \text{C}$ .; diese letztere Lösung trübt sich bei  $55^\circ \text{C}$ ., und gesteht bei  $38^\circ \text{C}$ . In der Kälte lösen 100 Thle. Alkohol nur 0,43 Salz. Auch aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Zumischen von viel Wasser saures Salz ab. In Aether ist das stearinsäure Kali nur wenig löslich, 100 Thle. lösen nur 0,16 Thle. Salz auf; das ge-löste ist aber saures Salz.

Das stearinsäure Kali ist unlöslich in Wasser, welches Salze oder freies Alkali enthält, z. B. Chlornatrium oder Chlorkalium, kohlen-saures Alkali, Kali- oder Natronhydrat; es kann aus seiner wässerigen oder alkalischen Lösung durch Zusatz dieser Körper ausgeschieden werden, wobei sich das ausgeschiedene Salz als eine körnige Masse auf der Oberfläche der schweren Salzlösung sammelt, während fremde beige-mengte Körper in der Lauge gelöst bleiben. Hierauf beruht das „Aussal-zen“ und das Abscheiden der „Kernseife“ (s. unter Seife Bd. VII, S. 755).

2) **Zweifach-saures Salz**,  $\text{KO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_2 \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{36} \text{O}_4$ , bildet sich, wie angegeben, beim Zersetzen der concentrirten wässerigen oder al-koholischen Lösung des neutralen Salzes durch einen grossen Ueber-schuss von Wasser. Es scheidet sich in perlmutterglänzenden Schup-pen ab; diese werden auf einem Filter gesammelt, abgepresst und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält das saure Salz so in geruchlosen kleinen silberglänzenden, sich zart anfühlenden Schup-pen. Das Salz schmilzt noch nicht bei  $100^\circ \text{C}$ .; es wird von kaltem Wasser nicht verändert noch gelöst; 100 Thle. kochender absoluter Alkohol lösen davon 27 Thle. auf; bei  $24^\circ \text{C}$ . bleiben aber nur noch 0,36 Thle. Salz gelöst; das gelöste Salz enthält aber etwas mehr Säure als das Salz, welches sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Wird das zweifach-saure Salz mit 1000 Thln. Wasser gekocht, so bil-

det sich eine milchige Flüssigkeit, in welcher neutrales Salz gelöst, ein vierfach-saures Salz (?) aber suspendirt ist; diese Flüssigkeit wird bei 75° C. etwas weniger unklar; bei 67° C. fängt sie aber wieder an trüber zu werden, und bei 24° C. ist die Trübung am stärksten; beim Filtriren der kochenden Flüssigkeit bleibt ein sehr saures Salz auf dem Filter zurück.

Dieses Verhalten des stearinsauren Kali gegen Alkohol und Wasser zeigt sich recht auffallend, wenn man eine kochende Lösung des zweifach-sauren Salzes in wässerigem Alkohol tropfenweise mit einer Lackmuslösung mischt, wobei dieser sich röthet. Mischt man diese Flüssigkeit jetzt mit einem grossen Ueberschuss von Wasser, so wird die Flüssigkeit wieder blau durch das Freiwerden von Alkali, während das sehr saure Salz sich abscheidet.

Das sehr saure Salz, welches beim Zersetzen des doppelt-sauren Salzes mit viel kochendem Wasser sich abscheidet und durch Abfiltriren erhalten wird, schmilzt in kochendem Wasser zu einem Oel; es schwillt in kaltem Wasser stark auf, und zerfällt beim Kochen mit Alkohol in sich abscheidendes doppelt-saures Salz und in freie Säure, die gelöst bleibt. Ob dieses Salz vierfach-saures stearinsaures Kali ist, oder ob es nicht vielleicht ein Gemenge von saurem Salz mit freier Säure, und seine Zusammensetzung daher sehr wechselnd ist, bleibt noch zu ermitteln.

Stearinsaurer Kalk,  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3$ , wird in gleicher Weise wie das Barytsalz dargestellt und verhält sich diesem durchaus ähnlich. Bei der trockenen Destillation von stearinsaurem Kalk bilden sich mannigfache Producte, namentlich Kohlensäure, ölbildendes Gas, zum Theil Grubengas, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, verschiedenartige Ketone, nach Bussy  $\text{C}_{68} \text{H}_{67} \text{O}$ , nach Heintz Stearon,  $\text{C}_{70} \text{H}_{70} \text{O}_2$ ; nach Redtenbacher Margaron,  $\text{C}_{66} \text{H}_{66} \text{O}_2$ , nach Rowney Stearen,  $\text{C}_{56} \text{H}_{56} \text{O}_2$ , ausserdem aber auch die zu den niederen Gliedern der Säurereihe  $\text{C}_n \text{H}_n \text{O}_4$  gehörenden Ketone (s. unter Stearinsäure S. 218; Stearen S. 195 und Stearon S. 227).

Stearinsaures Kupferoxyd,  $\text{CuO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3$ , wird durch Fälen aus stearinsaurem Alkali mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten; es ist nach dem Trocknen ein hellblaues voluminöses amorphes Pulver; es schmilzt beim Erhitzen zu einer grünen Flüssigkeit, die, etwas stärker erhitzt, sich leicht zersetzt.

Stearinsaure Magnesia,  $\text{MgO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3$ , wird durch Fälen von stearinsaurem Natron mit schwefelsaurer Magnesia erhalten, oder wenn man eine heisse alkoholische Lösung von Stearinsäure mit Ammoniak übersättigt, mit hinreichend Salmiak mischt, und dann überschüssige gelöste schwefelsaure Magnesia zusetzt. Der so erhaltene Niederschlag wird zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt; das Salz setzt sich beim Erkalten der Lösung in zarten krystallinischen Blättchen ab, die getrocknet ein feines lockeres leichtes blendend weisses Pulver darstellen. Es ist in Alkohol in der Kälte fast ganz unlöslich, aber löst sich darin bei der Siedhitze ziemlich leicht. Beim Erhitzen schmilzt es, ehe es sich zersetzt.

Stearinsaures Methyloxyd,  $\text{C}_{38} \text{H}_{38} \text{O}_4 = \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3$   
 $\left. \begin{matrix} \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_2 \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ , bildet sich nach Lassaigne, wenn 1 Thl. Stearinsäure



mit 12 Thln. Holzgeist und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure etwa 40 Minuten lang digerirt wird, es scheidet sich dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ein halbdurchscheinendes krystallinisches Fett ab. Der Methyläther wird auch durch Erhitzen der Säure mit Holzgeist in zugeschmolzenen Röhren auf  $200^{\circ}$  C., so wie bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die in Holzgeist gelöste Stearinsäure erhalten. Der stearinsäure Methyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, er schmilzt bei  $85^{\circ}$  C. (?) Lassaigue, bei  $38^{\circ}$  C. (Hanhart).

**Stearinsaures Natron.** 1) **Neutrales Salz:**  $\text{NaO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3$ . Dieses Salz kann in gleicher Weise wie das stearinsäure Kali aus Stearinsäure und Natron dargestellt werden; es bildet sich auch, wenn stearinsaures Kali mit gelöstem Chlornatrium in Ueberschuss erhitzt wird, indem Chlorkalium und stearinsaures Natron entsteht, doch ist die Zerlegung wohl nicht leicht ganz vollständig (s. unter Seife Bd. VII, S. 754). Um reines stearinsaures Natron darzustellen, verfährt man so, dass man zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Stearinsäure langsam eine heisse wässrige Lösung von kohlsaurem Natron tröpfelt, bis dieses Salz im Ueberschuss vorhanden ist. Man dampft dann die Lösung unter Zusatz von etwas Wasser zur Trockne ein, und kocht den trockenen fein gepulverten Rückstand mit absolutem Alkohol aus, wobei das kohlsäure Natron zurückbleibt. Der heiss filtrirten alkoholischen Lösung setzt man sogleich  $\frac{1}{8}$  ihres Volumens von heissem Wasser zu, worauf beim Erkalten der grösste Theil des stearinsäuren Natron sich als Gallerte abscheidet, während das zugesetzte Wasser das Gelöstbleiben der vorhandenen geringen Menge von kohlsaurem Natron bewirkt. Das ausgeschiedene stearinsäure Salz wird stark ausgepresst und dann bei  $100^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  C. getrocknet.

Das stearinsäure Natron ist dem Kalisalz sehr ähnlich, aber härter als dieses; es scheidet sich beim Erkalten einer heiss concentrirten alkoholischen Lösung gallertartig ab, beim längeren Stehen verwandelt sich diese in kleine glänzende, helle durchsichtige Blättchen bildende Krystalle, die anfangs geschmacklos erscheinen, hintennach einen deutlichen alkalischen Geschmack haben. Francis erhielt das Salz aus Stearophansäure in säulenförmigen Krystallen von schönem Perlmutterglanz. Das Salz ist luftbeständig, es wird von kaltem Wasser nur langsam verändert; es löst sich in 10 Thln. kochendem Wasser zu einer dicken halbdurchsichtigen Masse, die bei  $62^{\circ}$  C. erstarrt und undurchsichtig wird. 1 Thl. Salz löst sich in 20 Thln. kochendem Wasser so, dass es sich filtriren lässt. Durch eine grosse Menge kalten Wassers wird es wie das Kalisalz zersetzt in freies Alkali und saures Salz (s. unten).

Das neutrale stearinsäure Natron löst sich in 500 Thln. kaltem und 20 Thln. kochendem 93procentigen Alkohol (0,821 specif. Gewicht), die concentrirte Lösung wird beim Erkalten gallertartig und nach und nach krystallinisch (Sternchen im Opodeldoc). Kochender Aether löst das Salz nicht merkbar. Das neutrale stearinsäure Natron bildet einen Hauptbestandtheil der festen Talgseifen; seine Zerlegung durch Wasser macht es zur Reinigung der Wäsche brauchbar.

2) **Saures Salz,**  $\text{NaO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3 \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{36} \text{O}_4$ , bildet sich, wenn die Lösung von 1 Thl. neutralem Salz und 10 bis 20 Thln. kochendem Wasser mit 2- bis 3000 Thln. kaltem Wasser gemischt wird, oder wenn man eine Lösung von 1 Thl. neutralem Salz in 2- bis 3000 Thln. kochendem Wasser erkalten lässt. Das Salz scheidet sich in perlmutter-

glänzenden Blättchen ab. Die alkoholische Lösung dieses Salzes röthet Lackmustinctur; auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich aber ein noch stärker saures Salz ab, und die Lösung enthält dann wieder freies Alkali.

Stearinsaures Quecksilberoxyd wird durch Fällern mit salpetersaurem Quecksilberoxyd als weisses leicht schmelzbares Pulver erhalten, das schon zwischen den Fingern weich wird.

Stearinsaures Quecksilberoxydul, durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dargestellt, ist in feuchtem Zustande ein körniges weisses Pulver; es wird beim Trocknen grau, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löst sich wenig in heissem Alkohol, leichter in Aether und ist schmelzbar.

Stearinsaures Silberoxyd,  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3$ , wird durch Fällern einer heissen alkoholischen Lösung von stearinsaurem Natron mit einer heissen wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Es ist ein weisser amorpher voluminöser Niederschlag, der sich am Licht nicht schwärzt, und nach dem Trocknen ein weisses lockeres leicht sich zusammenballendes Pulver bildet. Nach Francis färbt es sich am Licht wenn es unrein und feucht ist leicht roth, nicht aber im reinen trockenen Zustande.

Stearinsaurer Strontian,  $\text{SrO} \cdot \text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3$ , wird durch Fällern von stearinsaurem Alkali oder freier Stearinsäure wie der stearinsäure Baryt erhalten, dem er in allen Beziehungen sich ähnlich verhält.

Die Verbindungen der Stearinsäure mit Chromoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kobalt-, Mangan- und Nickeloxydul, Thonerde, Zinkoxyd und anderen Basen werden leicht aus den Salzen der betreffenden Basen durch Fällern mit stearinsaurem Alkali erhalten. Es sind amorphe Niederschläge, unlöslich in Wasser, meistens schmelzbar, und löslich in heissen fetten oder ätherischen Oelen. Fe.

### Stearochlorhydrin s. unter Stearin.

Stearoconot<sup>1)</sup>, aus  $\sigma\tau\acute{\epsilon}\alpha\rho$  (Talg) und  $\kappa\acute{o}\nu\iota\varsigma$  (Pulver) zusammengesetzt, nannte Couërbe eine von ihm im Gehirn aufgefundene fettartige Materie. Das Gehirn wurde erst mit Aether, dann mit siedendem Alkohol erschöpft. Beide Lösungsmittel enthalten dieselben Fettarten, nur in verschiedenen Verhältnissen. Es setzte sich aus ihnen ein weisser pulverförmiger Bodensatz ab, der aus Cerebrot und Cholesterin bestand. Aether nahm daraus Cholesterin auf, und lässt das Cerebrot ungelöst zurück. Der ätherische Auszug des Gehirns wurde zur Trockene verdampft und mit Alkohol ausgezogen, wobei Cephalot und Stearoconot zurückblieben. Das in Alkohol Gelöste so lange verdampft, bis sich ein gelbrothes Oel auszuscheiden begann, wurde hierauf mit Aether vermisch, der feste Fette aufgelöst hielt, während sich ölige Tropfen von Eléencephol ausschieden. Das bei dieser Behandlung gewonnene Stearoconot stellte eine gelbbraune pulverför-

<sup>1)</sup> Literatur: Couërbe, Du cerveau considéré sous le point de vue chimique et physiologique Journ. de chim. méd. 1884. T. X, p. 524; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVI. p. 164. — Fremy, Journ. de pharm., T. XXVI, p. 771; T. XXVII, p. 451. — Fr. Simon, Handb. der med. Chemie, Bd. I, S. 292. — v. Bibra, Vergleichende Untersuchungen über das Gehirn des Menschen und der Wirbelthiere. 1854. — W. Müller, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CV, S. 361.

mige Substanz dar, die weder Geruch noch Geschmack besass, und einmal von den übrigen Fetten getrennt, weder in Alkohol noch in Aether mehr löslich war. Es löste sich aber in fetten Oelen, und war bei Gegenwart solcher auch in Aether löslich, wodurch der scheinbare Widerspruch, dass das Stearoconot aus der ätherischen Lösung gewonnen wurde, seine Lösung findet. Auch in Salpetersäure war das Stearoconot löslich, und fiel nach dem Kochen als saures farbloses festes Fett nieder, das von kochendem Alkohol gelöst wurde, und beim Erkalten in Blättern ähnlich der Stearinsäure anschoss. Es ist klar, dass bei der Behandlung mit Salpetersäure eine Zersetzung eingetreten war, deren Producte, näher studirt, möglicher Weise werthvollere Aufschlüsse über die Natur des Stearoconots gegeben hätten, wie diejenigen sind, welche man aus den wenig klaren und der Sache auf den Leib rückenden Angaben Couërbe's und Simon's erhält.

Bei der Analyse des Stearoconots erhielt Couërbe: Kohlenstoff 59,8, Wasserstoff 9,2, Stickstoff 9,3, Schwefel 2,0, Phosphor 2,4, Sauerstoff 17,1. Da alle Garantien der Reinheit dieses Körpers fehlen, so haben diese Zahlen keinen Werth.

Nach Fremy wäre das Stearoconot ein Gemenge von Gehirnalbumin, oleophosphorsauren Salzen und etwas Cerebrinsäure.

Ueberhaupt sind alle die Angaben von Couërbe und Fremy über die Gehirnfette bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft kaum mehr zu verwerthen, und es ist namentlich, seit W. Müller die Cerebrinsäure Fremy's schwefel- und phosphorfrei dargestellt hat, der Schwefel- und Phosphorgehalt der Gehirnfette zweifelhaft geworden. v. Bibra fand im Gehirnfette eine Anzahl fester Säuren von ausserordentlich verschiedenem Schmelzpunkt, und glaubt, dass die von Couërbe und Fremy gefundenen Stoffe grösstentheils Mengungen solcher fester Säuren sind. Ebenso kam W. Müller bei seiner Untersuchung der Gehirnfette vorläufig nur zu dem Resultate, dass darin flüssige und feste Fettsäuren und ein phosphorhaltiger Körper enthalten sind, der mit Blei eine in Aether lösliche Verbindung einzugehen scheint.

G.-B.

Stearolauretin nennt Grosourdi<sup>1)</sup> ein festes Fett, welches sich beim Stehen bei  $+10^{\circ}\text{C.}$  aus dem Oel abscheidet, welches durch warmes Auspressen aus dem Pericarpium der Früchte von *Laurus nobilis* erhalten wird. Es bildet warzige Massen, ist aber gar nicht weiter untersucht.

Stearolaurin nennt Grosourdi ein Fett, welches sich beim Stehen des durch warmes Pressen aus den geschälten Kernen (Cotyledonen) der Früchte von *Laurus nobilis* erhaltenen Oels bei  $+10^{\circ}\text{C.}$  bis  $+4^{\circ}\text{C.}$  in gelblich weisser Masse abscheidet. Es ist nicht weiter untersucht.

Stearon. Stearinsäure-Aceton. Das Keton der Stearinsäure. Formel:  $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{O}_2 = \frac{\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_2}{\text{C}_{36}\text{H}_{36}}$ . Das Stearon bildet sich bei der trockenen Destillation von Stearinsäure für sich oder mit Kalk. Die hier stattfindende Zersetzung ist nicht einfach, denn es treten neben

<sup>1)</sup> Journ. de chim. méd. [8.] T. VII. p. 257; Pharm. Centralbl. 1851, S. 697.



brenzlichen Oelen und Kohlenwasserstoffen verschiedene feste Körper auf, von denen einige als Stearon bezeichnet sind; Bussy<sup>1)</sup> stellte zuerst einen Körper dar, den er Stearon nannte, und der, nach ihm,  $C_{68}H_{67}O$  ist und bei  $86^{\circ}C$ . schmilzt. Redtenbacher<sup>2)</sup> erhielt bei der trockenen Destillation eine Substanz, die, nach ihm, identisch ist mit dem Margaron von Bussy und Varrentrapp<sup>3)</sup>, oder ein anderer Körper, den man vielleicht als Margaryloxyd,  $C_{34}H_{33}O$ , bezeichnen kann; Rowney<sup>4)</sup> fand unter den Destillationsproducten einen Körper, den er Stearen (s. S. 195) nennt. Heinz<sup>5)</sup> hat zuerst das Stearon von der Zusammensetzung  $C_{70}H_{70}O_2$  erhalten. Zu seiner Darstellung destillirt man stearinsäuren Kalk oder ein Gemenge von Stearinsäure mit Kalk; das anfangs flüssige beim Stehen bald zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrende Destillat enthält Stearon neben anderen Ketonen, die wahrscheinlich durch theilweise Zersetzung desselben erst entstanden sind. Das rohe Destillat wird zuerst mit Wasser ausgekocht, um es von einem riechenden Körper zu befreien, durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol (rascher durch Auskochen mit Aether), Filtriren der erkalteten Lösung und Wiederholen dieser Operationen mit dem ungelöst bleibenden Theil mit neuen Mengen Alkohol (oder Aether) wird das Stearon dann rein erhalten. In der erkalteten alkoholischen oder ätherischen Lösung des rohen Stearons ist eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_nH_nO_2$  enthalten, wo  $n$  aber kleiner ist als 70, wahrscheinlich ist es ein Gemenge mehrerer Acetone verschiedener Säuren,  $C_nH_nO_4$ , entstanden aus dem Stearon durch Zersetzung desselben. Das reine Stearon bildet zarte perlmutterglänzende Blättchen, es ist selbst in kochendem Aether schwer löslich und schmilzt bei  $87^{\circ}C$ .

Bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf geschmolzenes Stearon bildet sich Bromwasserstoffgas und eine rothe ölige Flüssigkeit, welche beim Schütteln mit Wasser fest wird. Mit wässrigem Ammoniak und dann mit kaltem Alkohol abgewaschen und aus Aether wiederholt umkrystallisirt, erhält man daraus Bromstearon,  $C_{70}H_{68}Br_2O_2$ , in blättrigen Krystallen, die bei  $72^{\circ}C$ . schmelzen und in kaltem Aether ziemlich leicht löslich sind.

Bei stärkerer Einwirkung von Brom auf Stearon entsteht ein sehr leicht schmelzbarer Körper, wahrscheinlich ein an Brom reicheres Substitutionsproduct.

*Fe.*

**Stearophanin, Anamirtin.** Das Glycerid der Stearophansäure, von Francis<sup>6)</sup> dargestellt. Nach der früheren Ansicht über die Zusammensetzung der Fette glaubte er, dass es neutrales stereophansaures Lipyloxyd sei  $= C_3H_2O \cdot C_{35}H_{34}O_3$ . Die von ihm erhaltenen Zahlen (76,2 Kohlenstoff, 11,2 Wasserstoff, 11,6 Sauerstoff) stimmen nahe mit der Formel des Tristearins,  $C_{114}H_{110}O_{12}$  (genauer mit  $C_{114}H_{110}O_{13}$ , welche Formel aber nicht die richtige sein kann).

Man erhält das Stearophanin aus den Kokkelskörnern durch Auspressen zwischen heißen Platten oder durch Auskochen mit Wasser oder Spiritus; so dargestellt ist das Fett aber sehr verunreinigt, besonders

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIII, p. 398; Berzel. Jahresber. Bd. XIV, S. 355. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 57. — <sup>3)</sup> Ebendasselbst S. 80. — <sup>4)</sup> Literatur s. b. Stearen. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCVI, S. 65; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 121; Pharm. Centralbl. 1855. S. 591; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855. S. 516. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 262.

mit Farbstoff, welcher sich schwer trennen lässt. Am besten nimmt man nur die Kerne, welche von der äusseren Schale befreit sind, da diese einen grünen Farbstoff enthält. Man zieht die Kerne zuerst drei bis viermal mit Alkohol aus, um die Säuren Picrotoxin und Farbstoff zu entfernen, und behandelt dann in der Wärme mit Aether, aus welcher Lösung beim Erkalten ein blendendweisses Fett in baumartigen Verzweigungen krystallisirt. Durch mehrmaliges Auflösen in kochendem absoluten Alkohol wird es rein erhalten.

Das Fett krystallisirt aus Aether, in welchem es sich in der Wärme leicht löst, in weissen glänzenden krystallinischen Massen; in heissem Alkohol löst es sich schwieriger, und scheidet sich beim Erkalten pulverförmig ab. Es schmilzt bei  $35^{\circ}$  bis  $36^{\circ}$  C.; beim Erkalten krystallisirt es nicht, sondern bildet unter Zusammenschrumpfen eine wachsähnliche nicht zerreibliche Masse. Es wird schwierig durch verdünnte, aber leicht mit concentrirter Kalilösung verseift; die neben Glycerin daraus erhaltene Fettsäure, wahrscheinlich nicht ganz reine Stearinsäure (s. d. Art.), schmilzt bei  $68^{\circ}$  C. Fe.

Stearophansäure, Stearophaninsäure, Anamirtsäure, wird die in den Kokkelskörnern (*Semina cocculi indicis* von *Menispermum cocculus* oder *Anamirta cocculus*) enthaltene feste Fettsäure genannt, welche darin theils frei, theils als Glycerid enthalten ist. Diese Säure wurde zuerst von Casaseca<sup>1)</sup> und von Lecanu<sup>2)</sup> untersucht, sie hielten sie für Margarinsäure; Francis<sup>3)</sup> fand dann, dass sie davon wesentlich verschieden sei, er nannte sie wegen des Glanzes im krystallisirten Zustande Stearophansäure (von  $\sigma\tau\epsilon\alpha\rho\omicron\varsigma$  und  $\varphi\alpha\iota\nu\omicron\mu\alpha\iota$  scheinen) und gab ihr die Formel  $C_{35}H_{35}O_4$ ; nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, führte Francis' Analyse zu der Formel  $C_{36}H_{36}O_4$ , welche Formel durch eine neuere Untersuchung von Crowder<sup>4)</sup> bestätigt ward, der diese Säure mit der nach Hardtwich im Bassiaöl enthaltenen Talgsäure identisch fand. Heintz<sup>5)</sup> fand Stearophansäure im Wallrath und im Menschenfett, weitere Untersuchungen ergaben ihm, dass diese Säure als identisch mit gewöhnlicher Stearinsäure zu betrachten sei, und es liegt kein Grund vor, die Richtigkeit der Annahme zu bezweifeln. Wir haben daher hinsichtlich der Eigenschaften der Säure und ihrer Salze auf Stearinsäure und stearinsäure Salze zu verweisen, und zugleich auf den Art. Stearophanin. Fe.

Stearophanyl nennt Löwig den Kohlenwasserstoff,  $C_{36}H_{35}$ , das Radical der Stearophanylsäure (Stearophaninsäure).

Stearopten, der festere Theil von ätherischem Oel (s. d. Art., Bd. V, S. 640).

Stearoyl nennt Weltzien den Kohlenwasserstoff,  $C_{36}H_{35}$ , den man im Stearon annehmen kann.

Stearyl. Das in der Stearinsäure enthaltene Radical  $C_{36}H_{35}O_2$ ; bis jetzt ist von Verbindungen desselben nur die Stearinsäure bekannt.

<sup>1)</sup> Bulletin de pharmacie. 12<sup>me</sup> Année Fevr. 1826, p. 99. — <sup>2)</sup> Ibidem. Janv. 1826, p. 55. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 254. — <sup>4)</sup> Philosoph. Mag. [4.] Vol. IV, p. 24; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 292. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 583.

**Steatin**, nannte L. Gmelin das Cerebrot Couërbe's welches schon von Fremy als ein Gemenge verschiedener Stoffe, worunter vorwiegend Cerebrinsäure erkannt wurde. Andere Bezeichnungen für diesen selben Körper sind Gehirnwachs (Gmelin), Myelokon (Kühn), pulveriges Hirnwachs (Berzelius). S. d. Art. Cerebrin, Cerebrinsäure. G.-B.

**Steatit**, Talk, Speckstein, Chlorite zum Theil, prismatischer Talk-Glimmer und pseudomorpher Glyphin-Steatit zum Theil, Renssellärit, spanische, venetianische, Briançonner Kreide, Schneiderkreide, *Soapstone* zum Theil. Mit dem Namen Steatit werden die sonst als zwei getrennte Species betrachteten und als solche Talk und Speckstein genannten Varietäten einer Species benannt, welche krystallisirt, in krystallinischen Aggregaten, kryptokrystallinisch bis dicht vorkommt, worin jedoch kein Grund zu einer Trennung in zwei Species liegt. Die krystallinischen Steatite können als Varietäten mit dem Namen Talk benannt werden, während der dichte Steatit dann Speckstein heisst.

Der Talk bildet vorherrschend lamellare in einer Richtung vollkommen spaltbare Krystalle, welche wegen ihrer unvollkommenen Ausbildung die genaue Bestimmung des Krystallsystems nicht ermöglichen, wogegen optische Untersuchungen gezeigt haben, dass die Krystalle optisch-zweiachsige sind. Die lamellaren Krystalle wechseln in der Grösse und bilden Blätter, Blättchen und Schuppen, zuweilen sind sie nach einer Längsrichtung ausgedehnt. Durch die Verwachsung entstehen krystallinisch-blättrige, strahlig-blättrige bis schuppige Aggregate, welche in grösseren Massen bei schiefriger Absonderung als wahre Schiefer (Talkschiefer) auftreten, und werden zum Theil fast dicht, wenn die Grösse der Krystalloide sehr herabsinkt. Ausser der vollkommenen Spaltbarkeit parallel einer Fläche, der Basisfläche, sind noch Spuren zweier sich schiefwinklig schneidender Blätterdurchgänge sichtbar. Die Lamellen sind biegsam, sehr milde und fühlen sich fettig an. Die Härte ist sehr gering und wurde in der Härtescale als der erste Härtegrad gewählt, das specif. Gewicht ist = 2,6 bis 2,8. Der Talk ist farblos, weiss, grau, grünlichweiss und grünlichgrau, apfelgrün, lauchgrün, ölgrün und gelblichweiss bis gelblich grau, durchsichtig (in dünnen Lamellen) bis an den Kanten durchscheinend, der Glanz ist wachsartig, auf vollkommenen Spaltungsflächen perlmutterartig. Vor dem Löthrohre erhitzt, leuchtet er stark, blättert sich meist auf und brennt sich hart, (bis 6) schmilzt nicht, und giebt mit Phosphorsalz ein Kieselskelett, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, wird er blassroth, in Säuren ist er weder vor noch nach dem Glühen auflöslich.

Der dichte Steatit, Speckstein genannt, welcher derb, eingesprengt in nierenförmigen und knolligen Partien, als Pseudomorphose, z. B. nach Quarz und Dolomit, vorkommt, hat unebenen bis splittrigen Bruch, ist milde, fühlt sich fettig an und haftet nicht an der Zunge. Specifisches Gewicht und Härte sind wie bei dem Talk, bisweilen ist die letztere ein wenig höher, 1,5, wie bei anderen Species auch bisweilen die dichten Varietäten etwas härter sind als die vollkommen spaltbaren krystallinischen. Er ist weiss, grau, gelb, roth, grün, matt, durch Berühren schwach wachsartig glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durch-



scheinend. Im Glaskolben erhitzt, giebt er etwas Wasser, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, brennt sich hart, dass er Glas ritzt und wird mit Kobaltsolution geglüht blassroth. Von kochender Schwefelsäure wird er zersetzt, ein Unterschied gegenüber dem krystallinischen Talk, der bei jenem in der Krystallisation und hier in dem dichten Zustande begründet sein mag.

Zahlreiche Analysen beider Varietäten haben zu der vollkommenen Ueberzeugung geführt, dass der Steatit ein wasserhaltiges Talkerdesilicat ist, worin meist etwas Eisenoxydul vorhanden ist, nur ist in Betreff des Wassergehaltes eine geringe Schwankung bemerkt worden, die an sich sehr gering wesentlich ihren Grund in der relativen Reinheit des Minerals haben kann, und als die wahrscheinlichste kann man die Formel  $MgO \cdot 2HO + 5(MgO \cdot SiO_3)$  aufstellen. Wegen der zahlreichen Analysen des Steatit ist auf die Angaben von Klaproth, Vauquelin, Berthier, F. v. Kobell, Tengström, Lychnell, Bucholz und Brandes<sup>1)</sup>, und auf die Angaben von C. Kersten, A. Delesse, R. Hermann, Marignac, Bahr, Bromeis, Beck, Brem, T. S. Hunt, Th. Scheerer und R. Richter<sup>2)</sup> zu verweisen.

Anhangsweise ist bei dem Steatit des sogenannten Topfsteins zu gedenken, welcher ein wechselndes klein krystallinisches bis dichtes Gemenge von Talk, Chlorit, Glimmer und Asbest darstellt und als solches keine eigene Mineralspecies mit bestimmten Eigenschaften bildet (s. d. Art. Topfstein).

K.

Steatoid wurde der in Pseudokrystallen bei Snarum in Norwegen vorkommende Serpentin genannt.

K.

Stechapfel s. Datura Stramonium.

Stechheber s. Pipette Bd. VI, S. 535.

Stechpalme. *Ilex aquifolium*. Eine strauchartige Pflanze, ausgezeichnet durch die glänzenden stacheligen Blätter. Nach Lassaigue enthalten die Blätter einen eigenthümlichen Bitterstoff, den er Ilicin oder Stechpalmbitter nennt; in der Rinde fand Braconnot Pectin, Macaire Viscin. In neuerer Zeit hat Moldenhauer<sup>3)</sup> die im August gesammelten Blätter untersucht, und darin einen gelben krystallinischen Farbstoff, Ilixanthin, gefunden, der in Wasser und Weingeist löslich ist, bei 198° C. schmilzt und bei 215° C. unter Zersetzung sich verflüchtigt. Das wässerige Decoct der Blätter enthält Ilexsäure, deren Kalksalz nach dem Ausfällen der Abkochung mit Bleiessig, Digeriren des Filtrats mit Bleioxyd, durch Eindampfen der vom Blei befreieten Flüssigkeit erhalten wird, indem es sich hier als leicht lösliches Kalksalz in Krystallen abscheidet.

Nach Reithner enthalten die im März gesammelten, bei 100° C. getrockneten Blätter 4,3 Proc. Asche, darin:

Kali	14,3	Magnesia	14,7	Manganoxydul	0,9	Phosphorsäure	3,6
Natron	3,6	Thonerde	0,6	Chlor	0,2	Kieselsäure	5,6
Kalk	26,5	Eisenoxyd	0,6	Schwefelsäure	0,7	Kohlensäure	28,5
							Fe.

<sup>1)</sup> Hausmann's Handb. d. Min. Bd. II, S. 457 u. 458.

<sup>2)</sup> Kenngott's Uebersicht d. min. Forsch. 1844 bis 1849, S. 82, 83, 89; 1850 bis 1851, S. 64, 189 bis 194; 1853, S. 55; 1856 bis 1857, S. 74 u. 1858, S. 59.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 346; Chem. Centralbl. 1857, S. 766.

**Stein.** Bei der Metallgewinnung aus schwefelhaltigen Erzen ist das erste Product der Schmelzung häufig kein regulinisches Metall, sondern ein Schwefelmetall. Wenn man die Schmelzung so vornimmt, dass man den ganzen Metallgehalt der Erze als Schwefelmetall zu gewinnen bemüht ist, was meistens gut gelingt, weil der Schwefel der Verschlackung der Metalle entgegenwirkt, und meist leicht flüssige, die Körnchen des reducirten Metalls aufnehmende Massen giebt, so nennt man dies die Roharbeit und das Product Stein oder Lech.

Die Rohsteine pflegt man zu rösten, dadurch Schwefel zu verflüchtigen und zu verbrennen, und durch Einwirkung der gleichzeitig sich bildenden Oxyde schweflige und Schwefelsäure daraus zu erzeugen (Näheres s. Art. Blei 2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 34; Art. Kupfer Bd. IV, S. 699 u. ff.; Silber, Gewinnung Bd. VII, S. 927). Die bei nochmaligem Schmelzen, dem Steinschmelzen, fallenden Producte sind meist niedrigere Schwefelungsstufen, bisweilen solche, die man bisher nicht auf andere Weise dargestellt hat.

Bei der Goldscheidung durch Schwefel (Bd. III, S. 671) gewinnt man einen Stein, der aus Schwefelsilber und Schwefelblei besteht, das Plachmal. Dies schmilzt man in Graphittiegeln mit 25 Proc. Eisen, wodurch bleihaltiges Silber und Schwefeleisen mit Blei- und Silbergehalt, sogenannter armer Stein, erzeugt wird. Letzteren röstet man, schmilzt mit 20 Proc. Eisen, behandelt mit 30 Proc. Bleiglätte. Man gewinnt hierdurch silberhaltiges Werkblei und suber- und bleihaltige steinartige Schlacke, Stein vom Stein, die in der Krätzarbeit zu gute gemacht wird. V.

**Stein, armenischer,** wurde der Lasurstein, so wie auch im Alterthum durch Kupferlasur blau gefärbter Kalkstein genannt, der im Aussehen dem Lasurstein ähnlich war und zu blauer Farbe verwendet wurde.

**Stein der Weisen,** *Lapis philosophorum.* Die von den Alchimisten mit so grosser Ausdauer erstrebte Substanz, welche Metalle in Gold verwandeln, und alle Krankheiten heilen sollte (s. unter Alchemie. 2. Aufl. Bd. I, S. 410).

**Stein, lithographischer.** Der zum Steindruck verwendete Stein ist homogener Kalkstein, der ein feines gleichmässiges Korn und überall gleiche Härte hat, keinen körnigen oder unebenen Bruch zeigen darf, und frei von Kalkspathadern, harten Punkten, Löchern und anderen Fehlstellen sein muss. Dieser Stein findet sich in Platten von 1" bis 4" Dicke von lichtgelber bis stahlgrauer Farbe im Horizont des oberen weissen Jura (Solnhofen Schichten, Kimmeridge, Kimmeridien); trotz der weiten geognostischen Verbreitung dieser Schichte steht die Gegend des fränkischen Jura zwischen Altmühl und Donau (Pappenheim, Solnhofen, Monheim u. a.) wegen der mächtigen (bis zu 150') Entwicklung des Steins und seiner besonderen Bruchbarkeit fast einzig da. Dieselbe geognostische Schichte wie bei Solnhofen findet sich freilich auch an vielen anderen Orten z. B. in Württemberg bei Nusplingen, Böhringen u. s. w., in Frankreich bei Cisin, Dijon, Chateauroux, in der Schweiz bei Aarau u. s. w.; man hat hier auch wohl einzelne recht brauchbare lithographische Steine gefunden, doch bleibt die

Mehrzahl an Güte weit hinter den Solnhofern zurück, und fehlt überall die mächtige Entwicklung des Steins, welche den Abbau allein lohnend macht.

Fe.

Stein, lydischer, syn. Kieselschiefer.

Steinalkali, *Alkali minerale*. Die alte Bezeichnung der Soda, die insofern nicht sehr richtig gewählt ist, als dieses Alkali sich ja auch im Pflanzen- und namentlich auch im Thierreich findet.

Steinbühler Gelb. Unter diesem Namen kommt eine Farbe im Handel vor, die dem Chromgelb ähnlich, aber viel lebhafter und schöner ist. Diese Farbe ist, nach Pappenheim<sup>1)</sup>, unreiner chromsaurer Kalk, dargestellt durch Fällen von saurem chromsauren Kali mit Chlorcalcium in concentrirten Lösungen. Der gewöhnliche chromsaure Kalk ist aber in Wasser, wenn auch schwerlöslich, doch nicht unlöslich, und daher ist die Farbe für viele Fälle nicht brauchbar. Aber nur der Krystallwasser enthaltende chromsaure Kalk ist löslich, erhitzt man das Salz hinreichend stark, so wird es wasserfrei, und löst sich dann nicht mehr in Wasser. Solcher wasserfreier chromsaurer Kalk kam vor einigen Jahren als gelbe Farbe im Handel vor.

Steinbutter, syn. Bergbutter.

Steinchemie, Mineralchemie, s. unter Chemie.

Steinflachs, syn. Bergflachs.

Steingut s. unter Thonwaaren.

Steinheilit, syn. Dichroit.

Steinkohlen, Schwarzkohlen, *Houille*, *Charbon de terre*, *Charbon minéral*, *Coal*. Die Steinkohlen, Zersetzungsproducte vorweltlicher Pflanzen, sind mehr und mehr ein für die grössere Industrie unentbehrliches Brennmaterial geworden. Es wäre ausserordentlich schwierig, wenn das Aequivalent der jährlich verbrauchten Steinkohle an Holz gezogen werden sollte; welche grosse Strecken Landes würden dazu nöthig sein, Strecken, wie sie in den bevölkerten Gegenden dem Anbau von Nahrungspflanzen nicht entzogen werden könnten. Und wie umständlich würde es sein, wenn die Dampfschiffe statt der Steinkohle das viel grössere Volumen Holz mitnehmen sollten. Die Eisenproduction, die grosse Quantitäten Brennstoff consumirenden Gewerbe im Allgemeinen hätten nie die jetzige Ausdehnung erreichen können, wenn nicht die unterirdischen Wälder das Material lieferten. Namentlich dienen die Steinkohlen auch zur Dampferzeugung, zur Heizung wie zur Bewegung von Maschinen; wohlfeile Steinkohlen sind daher auch gleichbedeutend mit wohlfeiler Arbeitskraft, und sind so die unentbehrliche Grundlage der heutigen Industrie.

Wie und wann man darauf kam, Steinkohlen zuerst in Gebrauch zu bringen, lässt sich nicht bestimmt angeben; da manche Steinkohlenflötze zu Tage ausgehen, so kann der Zufall leicht die Brennbarkeit derselben gezeigt haben; in China sollen sie seit den frühesten Zeiten

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1859, S. 600.



im Gebrauch gewesen sein. In England wurden sie wohl schon früher in den Kohlendistricten benutzt; unter Edward I. sollen sie zuerst in London in Anwendung gekommen sein. Der beim Verbrennen derselben „sich entwickelnde dicke Qualm“ veranlasste das Parlament 1316, um ein Verbot des Gebrauchs der „pestilenzialischen“ Steinkohle zu bitten. Aber die strengsten Verbote und selbst hohe Geldstrafen, die Zerstörung der betreffenden Feuerungen sogar, und andere Maassregeln, wie später die hohen Abgaben, die man in den Städten, namentlich in London, auf die Einfuhr der Steinkohlen legte, haben nicht verhindern können, dass die Benutzung der Steinkohle immer allgemeiner ward. Jetzt sind diese „schwarzen Diamanten“ in England und in vielen Gegenden Belgiens, Frankreichs und Deutschlands das ausschliessliche Brennmaterial, nicht bloss für die Industrie, sondern oft auch für die Haushaltungen; die Nothwendigkeit zum Theil, theils der geringere Preis gegenüber von Holz und Torf, dann der grössere Effect, haben gemacht, dass die Nachtheile des Brennens von Steinkohle, „der dicke Qualm“, unberücksichtigt blieben.

Der Bedarf an Steinkohlen hat daher mehr und mehr zugenommen und ist immer noch im Steigen, so dass die Gewinnung in volkswirtschaftlicher Beziehung von höchster Wichtigkeit ist, sowohl in Bezug auf ihre Benutzung in der Industrie und deren dadurch ermöglichte Ausdehnung, als in Bezug auf den Transport und die Gewinnung selbst, indem diese eine Menge Hände erfordert.

Um einen Begriff von dem Verbrauch an Steinkohlen zu geben, mögen folgende Angaben dienen.

In Grossbritannien betrug die Kohlenproduction 1850 an 700 Millionen Centner; nach neueren genauen amtlichen Erhebungen <sup>1)</sup> war sie 1854 auf über 1300 Millionen Centner gestiegen, die in 2397 Werken (1704 in England, 306 in Wales, 368 in Schottland, 19 in Irland) abgebaut wurden, wobei neben den vielen Maschinen etwa 230 000 Arbeiter unmittelbar in den Gruben beschäftigt wurden. Etwa 94 Proc. der gewonnenen Kohle wurde im Lande selbst verbraucht, mindestens 130 Millionen Centner in der Eisenindustrie, 22 Millionen Centner für Gasfabrikation. Die Ausfuhr betrug im Jahr 1854 70 bis 75 Millionen Centner, wovon  $\frac{1}{6}$  etwa nach Frankreich,  $\frac{1}{10}$  nach den Hansestädten,  $\frac{1}{11}$  nach Dänemark,  $\frac{1}{17}$  nach Preussen, das übrige theils in die europäischen Länder, Russland, Spanien, Italien u. s. w., theils in die britischen Colonien, aber auch selbst in die vereinigten Staaten von Nordamerika ging. Welche Capitalien erfordert nur der Transport der im Lande verbrauchten wie der ausgeführten Kohlen. Der Preis der Steinkohlen in den Kohlenhäfen beträgt durchschnittlich etwa  $\frac{1}{6}$  Thaler der Centner, die Transportkosten im Lande, selbst auf den Canälen, vertheuern die Kohlen bedeutend.

Belgien hat eine verhältnissmässig zu seiner Oberfläche bedeutende Kohlenproduction; hauptsächlich im Hennegau, bei Lüttich, Namur u. s. w., sie betrug 1850 = 125, 1854 = 143, 1857 nach v. Carnall 175 Millionen Centner; davon wurden 1850 = 40, 1854 = 52 Millionen Centner

<sup>1)</sup> Mineral-Statistics of the united Kingdom for 1853 and 1854. By R. Hunt. London. Ausführliche Angaben über Production der verschiedenen Länder an Steinkohle, über Einfuhr, Ausfuhr und Verbrauch s. Traité de chim. gén. par Pelouze et Fremy 3me ed. Paris 1860, T. I, p. 755 — 822.

ausgeführt, und zwar fast ausschliesslich nach Frankreich ( $\frac{9}{10}$ ), und nach Holland ( $\frac{1}{10}$ ).

In Frankreich ist die Steinkohlenproduction noch nicht so entwickelt wie sie sein könnte; sie hat sich, wie überall, in den letzten Jahrzehnten wesentlich gesteigert, von 1835 etwa 50, auf 1852 = 98, 1857 gegen 150 Millionen Centner. Der Verbrauch ist aber noch grösser, er betrug 1852 = 158 Millionen Centner; die Einfuhr (aus Belgien, England und Preussen) betrug 1847 nahe 51, 1855 = 78 Millionen Centner. Frankreich hat 62 Kohlenbassins, die reichsten sind bei St. Etienne, bei Valenciennes, Alais, Creuzot und Blancy.

Von den deutschen Staaten hat Preussen die bedeutendste Steinkohlenproduction, an der Saar wie an der Ruhr, in Westphalen und in Schlesien; die Gesamtproduction betrug 1841 etwa 52, 1848 = 76, 1851 = 90 und 1854 = 136, 1859 über 200 Millionen Centner. Die Kohlenproduction kann und wird hier noch unzweifelhaft gesteigert werden. Ebenso im Königreich Sachsen, wo in der letzten Zeit grossartige Vereine zum Steinkohlenbau sich gebildet haben; 1853 betrug die Production nahe 18, 1855 nahe 24, 1857 = 30 Millionen Centner.

Oesterreich hat grosse noch sehr wenig aufgeschlossene Schätze an fossilem Brennmaterial; die Production ist hier bedeutend im Steigen, doch noch bei weitem nicht so bedeutend wie sie sein könnte; die Gewinnung an Stein- und Braunkohlen betrug 1823 bis 1827 jährlich etwa 3, 1843 bis 1847 im Mittel 15, 1854 = 39, 1857 = 50 Millionen Centner.

In den übrigen deutschen Staaten, ausser Preussen, Oesterreich und Sachsen, werden jährlich etwa 9 Millionen Centner Kohle gewonnen.

In den vereinigten Staaten von Nordamerika betrug die Production 1845 = 56, 1854 = 90, in neuester Zeit aber 300 Millionen Centner Steinkohlen und Anthracit.

Ausser den genannten Ländern findet auch noch in anderen Kohलगewinnung statt, so dass die gesammte jährliche Production auf der Erde wohl auf 3000 Millionen Centner angeschlagen werden kann; das entspricht einer Menge von etwa 7000 Millionen Centner lufttrockenem Holz; welches Areal wäre nöthig, dieses Quantum Holz in einem Jahre zu erzeugen!

Es wird nun oft die Frage aufgeworfen, ob die Kohlenlager bei der starken Production nicht bald erschöpft werden könnten; gewiss ist es Pflicht, selbst da wo die Kohlen einen geringen Werth haben, alle Verschwendung zu vermeiden, denn natürlich ist ein Kohlenlager eine begrenzte Grösse, die ein Mal erschöpft werden kann; wenn wir aber selbst nur die Grösse der schon aufgeschlossenen Kohlenfelder berechnen und ihren Inhalt mit der Production vergleichen, so finden wir immer hier Vorrath für Jahrtausende. Und wie viele Kohlenfelder liegen noch unberührt und ungefunden, selbst in Europa, geschweige in anderen Welttheilen.

Allein das Kohlenfeld von Newcastle könnte, nach Macculloch, den Gesamtbedarf Englands an Kohlen 200 Jahre lang decken, das Kohlenlager von Südwaies vielleicht für 1000 Jahre; die bekannten Kohlenfelder Grossbritanniens würden bei dem jetzigen Bedarf vielleicht an 20 000 Jahre genügen; an der Saar wird jetzt jährlich wohl kaum  $\frac{1}{40000}$  der vorhandenen Kohlenmasse gefördert. Wenn man bedenkt, dass doch wohl nur ein kleiner Theil der Kohlenlager bekannt, noch weniger aufge-

schlossen sind, so hat man eine baldige Erschöpfung der Steinkohlen nicht zu besorgen.

Ueber die Ausdehnung der Kohlenfelder liegen nachstehende Angaben vor <sup>1)</sup>:

	Kohlenfelder, Areal in engl. □ Meilen.	Verhältniss zur Gesamt- oberfläche des Landes.
Vereinigte Staaten von Nordamerika . . . . .	133 132	1 : 17
Pensylvanien (Anthracit) . . . . .	15 437	1 : 3
Englische Besitzungen in Nordamerika . . . . .	18 000	2 : 9
England und Irland . . . . .	11 894	1 : 10
Belgien . . . . .	518	1 : 22
Frankreich . . . . .	1 719	1 : 118
Preussen . . . . .	1 200	1 : 90
Spanien . . . . .	3 408	1 : 52

Die reichsten Kohlenlager sollen die vereinigten Staaten haben; Mitchell giebt die Ausdehnung der dortigen Kohlenfelder folgendermaassen an:

	Kohlenfelder, Areal in engl. □ Meilen.	Verhältniss zur Gesamt- oberfläche des Landes.
Alabama . . . . .	3 400	1 : 14
Georgien . . . . .	150	1 : 386
Tennessee . . . . .	4 800	1 : 10
Kentucky . . . . .	13 500	1 : 3
Virginien . . . . .	21 195	1 : 3
Maryland . . . . .	550	1 : 20
Ohio . . . . .	11 900	1 : 3
Indiana . . . . .	7 700	1 : 5
Illinois . . . . .	44 000	3 : 4
Pensylvanien . . . . .	15 437	1 : 3
Michigan . . . . .	5 000	1 : 12
Missouri . . . . .	6 000	1 : 10

Im Durchschnitt bedecken die Kohlenfelder dieser 12 Staaten  $\frac{1}{4}$  der Oberfläche derselben; ein einzelnes Kohlenfeld dort hat auf einer Länge von 750 (engl.) Meilen eine mittlere Breite von 85 Meilen; manche der Flötze mögen immerhin wenig mächtig sein; jedenfalls ist aber ein grosser Vorrath an Kohlen dort vorhanden, der Amerikas industrielle Zukunft sichert.

In Neu-Schottland und Neu-Braunschweig bedecken die Kohlenfelder  $\frac{2}{9}$  der Gesamtoberfläche.

In England haben die Kohlenfelder 6039 Quadratmeilen, d. i.  $\frac{1}{8}$  der Gesamtoberfläche, in Wales 1160 Quadratmeilen oder  $\frac{1}{6}$  der Oberfläche, in Schottland 1720 Quadratmeilen =  $\frac{1}{18}$  der Oberfläche.

<sup>1)</sup> Eine englische Meile = 1609 Meter; 21 englische □ Meilen = 1 geographische □ Meile.



Das grosse Centralkohlenfeld in Yorkshire, Derbyshire und Nottinghamshire umfasst eine Fläche von 650 000 Acres <sup>1)</sup> bei einer Gesamtmächtigkeit der 12 Flötze von 32 Fuss. Das Kohlenfeld von Newcastle bedeckt eine Fläche von 500 000 Acres und enthält 18 bauwürdige Flötze (das stärkste 7 Fuss mächtig) mit der Gesamtmächtigkeit von 80 Fuss; das Kohlenfeld von Lancashire, Cheshire und Wigan umfasst 400 000 Acres, von den Kohlenlagern in Irland das von Munster 1 Million, das von Ulster 500 000 Acres.

Es sind nun noch viele Kohlenlager in Brasilien, China, Ostindien, Afrika und Australien entdeckt, über die Ausdehnung derselben und ihre Mächtigkeit wissen wir aber nichts.

Die Steinkohlen finden sich in einer eigenthümlichen der Uebergangsformation angehörenden Ablagerung der sogenannten Steinkohlenformation; in chemischer und technischer Beziehung reihen sich den Steinkohlen die geologisch noch älteren Anthracite an.

Dass die Steinkohle ein Zersetzungsproduct einer vorweltlichen Pflanzenwelt ist, darüber herrscht wohl kein Zweifel, das Vorkommen von deutlich erkennbaren Pflanzen und Pflanzentheilen giebt hierüber vollkommene Sicherheit; Schulze fand in den Steinkohlen noch wohl-erhaltene Zellen, Göppert in der Faserkohle, die deutliche Holzstruktur erkennen lässt, parenchymatöse Holzzellen und Markstrahlen. Häufig lassen sich noch deutlich verschiedene Pflanzenarten erkennen und unterscheiden; nach Teschemacher sind es hauptsächlich Coniferen und Palmen und baumartige Farrn, welche die Steinkohlenlager bildeten. Die Steinkohlenflora, namentlich von Brongniart, von Unger und von Göppert untersucht, enthält verschiedene Species von *Stigmarien*, *Sigillarien*, *Lepidodendreen*, *Calamiten* u. a.; die sogenannte mineralische Holzkohle besteht meistens aus *Araucarites carbonarius*.

Auf welche Art die ursprüngliche Pflanzensubstanz in Steinkohle umgewandelt sei, darüber herrschen verschiedene Meinungen. Nach einer früher allgemeiner verbreiteten Ansicht sollten die Wälder der Vorwelt unter glühenden Gesteinsmassen begraben und durch die Hitze hier in Kohle verwandelt sein. Es ist nicht wahrscheinlich, dass die Umwandlung der organischen Substanz so stürmisch und plötzlich vor sich ging; es ist aber auch eine solche Annahme nicht nöthig, um die gegebene Erscheinung zu erklären. Wir haben unzweifelhaft anzunehmen, dass die Pflanzen, mit Thon und anderen mineralischen Absätzen bedeckt, hier bei Abschluss der Luft und unter starkem Druck eine langsame Zersetzung eine Gährung oder Vermoderung erlitten; durch diese Gährung traten verschiedene Verbindungen aus, theils flüssig, theils gasförmig, namentlich Wasser, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, welche letzteren wir ja als „Grubengas“ oder schlagende Wetter noch in den Steinkohlenflötzen eingeschlossen finden und die beim Erwärmen schon bei 50° C. aus den Kohlen entweichen; durch diese Zersetzung traten namentlich sauerstoffreiche Verbindungen, Wasser und Kohlensäure, aus, so dass der Rückstand, die Steinkohle, der Pflanzensubstanz gegenüber namentlich ärmer an Sauerstoff dagegen reicher an Kohlenstoff werden musste. Dass in Folge dieser Zersetzung Wärme frei ward, und dass diese dann die Zersetzung beschleunigte, ist nicht zu bestreiten; nur

<sup>1)</sup> 1 Acre = 0,4045 Hectare = 1,5846 Preuss. Morgen oder 1 Hectare = 2,47 Acres.

ist es nicht nöthig anzunehmen, dass die Wärme sich bis zur Glühhitze steigerte. Die geognostischen Verhältnisse der Steinkohlenformation machen die Bildung der Steinkohlen unter Mitwirkung von Wasser wahrscheinlich; verschiedene Beobachtungen und Versuche haben diese Wahrscheinlichkeit nachzuweisen gesucht, besonders der Umstand, dass Baumstämme der Alluvialperiode am Delta der Flüsse mit grossen Schichten Sand bedeckt nach Jahrzehnten oder Jahrhunderten sich in eine dichte schwarze den Steinkohlen mehr oder weniger ähnliche Masse verwandelt hatten. Die Geognosten sind nun theils der Meinung, dass die Kohlen sich an den Deltas der Flüsse bildeten, wo grosse Pflanzenmassen zusammengeschwämmt und mit Sand bedeckt wurden, sich dann allmählig hier zersetzen, oder sie betrachten sie als sedimentäre Bildung von zusammengeschwemmten Pflanzen; andere Geognosten nehmen an, dass die Kohlen aus einer an Ort und Stelle befindlichen Vegetation durch Senkung des Landes entstanden seien. Göppert setzt auseinander, dass die Bildung der Steinkohlen der gleiche Process war, wie wir ihn noch heutigen Tages bei der Torfbildung sehen. Man hat auch wohl die Steinkohle als aus vorweltlichem Torf entstanden bezeichnet. Andere Hypothesen über Bildung von Steinkohlen stehen vereinzelt und unbewiesen, so die Ansicht, dass die Steinkohlen entstanden seien durch Oxydation flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche sich in Vertiefungen gesammelt hatten (Boutigny <sup>1)</sup>), da könnte man wohl fragen, woher diese Kohlenwasserstoffe kamen?

Ebenso wenig begründet erscheint die Annahme, dass Kohlenstoff haltende Gase, aus dem Erdinnern dringend, auf Schichten eingewirkt hätten, welche vegetabilische Reste eingeschlossen enthielten (Rivière <sup>2)</sup>).

Es sind mannigfache Versuche angestellt, um nachzuweisen, dass Pflanzensubstanzen schon bei einer nicht hohen Temperatur, zum Theil unter Mitwirkung von Wasser, sich in eine steinkohlenartige Masse verwandeln können.

Göppert glaubt, dass die Gegenwart von schwefelsaurem Eisen die Umwandlung wesentlich fördere; er fand, dass Holz in Wasser, welches etwa 1 Proc. Eisenvitriol enthielt und dessen Temperatur bei Tage 100° C. bei Nacht 60° bis 70° C. war, sich nach einigen Jahren in eine steinkohlenartige Masse verwandelt hatte. Es ist wohl anzunehmen, dass bei etwas erhöhter Temperatur die Umwandlung schneller, bei niedriger Temperatur aber langsamer vor sich gegangen sein würde.

Cagniard-Latour erhitzte zerkleinertes Guajacholz oder altes Sycomorenholz, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser gemengt, in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 360° C., und fand, dass das Holz sich dadurch in eine der fetten Steinkohle ähnliche Substanz verwandelt hatte.

Nach Violette verwandelt sich Holz, in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 340° C. erhitzt, in eine dichte geflossene guter Steinkohle ähnliche Masse, 30 Proc. vom Gewicht des Holzes betragend; diese Masse enthielt in 100 Thln. neben 3,8 Asche: 77 Kohlenstoff, 4,7 Wasserstoff und 14 Sauerstoff, kam also auch in der Zusammensetzung mit der Steinkohle überein.

Baronlière fand, dass Vegetabilien, zwischen Thon stark zusam-

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XL, p. 476. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLVII, p. 646.

mengepresst und damit auf 200° bis 300° C. erhitzt, sich in eine steinkohlenartige Masse verwandelten.

Die Steinkohlen enthalten nun die gleichen Elemente wie Holz, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, aber unstreitig in einem anderen Verhältnisse als die ursprüngliche Pflanzensubstanz; wir dürfen annehmen, dass die Pflanzensubstanz der Vorwelt die gleiche Zusammensetzung wie die der Jetztwelt hatte; die Steinkohle enthält dann mehr Kohlenstoff, dagegen viel weniger Sauerstoff und etwa die gleiche Menge oder etwa 1 Proc. weniger Wasserstoff als die Pflanzensubstanz. Sehen wir einstweilen von den übrigen Elementen ab, so liegt der Hauptunterschied in dem geringeren Gehalt an Sauerstoff und dem grösseren Gehalt an Kohlenstoff. Der Sauerstoff ist theils als Wasser, theils als Kohlensäure fortgegangen, der Wasserstoff theils als Wasser, theils als Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas), zuweilen haben sich auch flüchtige Kohlenwasserstoffe ausgeschieden, die sich auch zum Theil wohl in flüssiger Form z. B. als Steinöl sammelten. Die Bildung der Steinkohlen ist also ein Vermoderungsprocess, doch mag auch zuweilen atmosphärischer Sauerstoff oder der Sauerstoff verschiedener Salze, vorzüglich von schwefelsaurem Eisenoxyd, an der Bildung der Oxyde (namentlich der Kohlensäure und des Wassers) Theil genommen haben. Die flüchtigen Producte sind theils entwichen, theils finden wir sie noch zwischen den Schichten der Steinkohlen eingeschlossen, aus denen sie beim Abbau oft mit grosser Heftigkeit entweichen, die gasförmigen Producte sammeln sich bekanntlich ja oft in so bemerkbarer Menge, dass die Luft in den Gruben nicht mehr athembar ist, und dass sie sich mit Leichtigkeit entzündet (schlagende Wetter). Dass der Rückstand der Pflanzenfaser durch Abscheidung der erwähnten Verbindungen einen Rückstand von ähnlicher Zusammensetzung wie die Steinkohle geben muss, hat Liebig durch folgende Formeln entwickelt; die Zusammensetzung der Cannelkohle von Lancashire (s. unten) lässt sich durch die empirische Formel  $C_{24}H_{13}O$  ausdrücken; rechnet man die Elemente von Sumpfgas,  $C_3H_6$ , Kohlensäure,  $C_9O_{18}$ , und Wasser,  $H_3O_3$  hinzu, so hat man  $C_{36}H_{22}O_{22}$ , d. i. die empirische Zusammensetzung der Holzfaser. Natürlich sollen hier die Formeln nur procentische Zusammensetzung ausdrücken, ohne eine bestimmte chemische Verbindung zu bezeichnen. Bischof macht die Umwandlung dem absoluten Gewichte nach anschaulich; als mittlere Zusammensetzung für eine grosse Reihe Steinkohlen (s. S. 240) hatte sich 82,2 Kohlenstoff, 5,5 Wasserstoff und 12,3 Sauerstoff ergeben; nimmt man an, dass 100 Holzfaser (49,1 Kohlenstoff, 6,3 Wasserstoff, 44,6 Sauerstoff) 57,6 Kohlensäure und 20,4 Kohlenwasserstoff, oder 54,2 Kohlensäure und 4,0 Wasserstoff (der durch den Sauerstoff der Luft oder eines Salzes oxydirt ward), oder endlich auch 15,7 Kohlensäure und 29,8 Wasser entwickelten, so blieben im ersten Falle 22,0, im zweiten Falle 41,7 und im dritten Falle 54,5 Kohle von der angegebenen Zusammensetzung zurück. Eine Steinkohle von 76,7 Kohlenstoff, 5,2 Wasserstoff und 18,1 Sauerstoff kann aus 100 Pflanzenfaser durch Abscheidung von 55,1 Kohlensäure und 20,0 Kohlenwasserstoff entstanden sein, oder es entwickelten sich 12,1 Kohlensäure und 28,2 Wasser oder 49,8 Kohlensäure und 3,8 Wasserstoff, welcher durch von aussen kommenden Sauerstoff oxydirt wurde; in einem Falle blieben 24,9, im anderen 59,7 und im dritten Falle 46,3 Kohle, aber immer von derselben Zusammensetzung.



Ein Anthracit (94,0 Kohlenstoff, 1,7 Wasserstoff, 4,2 Sauerstoff) kann sich aus 100 Pflanzensubstanz durch Abscheidung von 60,8 Kohlensäure und 24,1 Kohlenwasserstoff oder von 59,3 Kohlensäure und 5,7 Wasserstoff gebildet haben, es entstand dann 15,1 oder 35,0 Anthracit.

Der Umwandlungsprocess der Pflanzensubstanz in Steinkohle ist jedoch kein vollendeter, er ist ein hentigen Tages noch fortschreitender, wir sehen daher in den Gruben noch fortwährend Kohlenwasserstoff und Kohlensäure von neuem entstehen.

Sehen wir nun auf die empirische Elementarzusammensetzung der Steinkohle, so finden wir, dass der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nicht constant ist, gerade weil, wie erwähnt, die Umwandlung eine unvollendete noch fortschreitende und nicht überall gleichartige und gleichmässige ist.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wird in den Steinkohlen am besten durch Verbrennung nach Art der Elementaranalyse bestimmt, nur muss man hierbei, um allen Kohlenstoff vollständig zu verbrennen, zuletzt in Sauerstoffgas erhitzen oder die Kohle überhaupt mit chromsaurem Blei verbrennen (s. 2. Aufl. Bd. I, Analyse, organische). Es ist hier aber bei schwefelreichen Steinkohlen darauf zu achten, dass schweflige Säure nicht in den Kaliapparat gelangen kann. Zahlreiche Elementaranalysen von Kohlen liegen vor von Richardson<sup>1)</sup>, von Regnault<sup>2)</sup>, von Playfair<sup>3)</sup>, von Heintz<sup>4)</sup>, Baer<sup>5)</sup>, Nendtvich<sup>6)</sup>, Stein<sup>7)</sup> und von vielen Anderen. Der Gehalt an Kohlenstoff bewegt sich etwa zwischen 75 und 85 Proc.; bei den Anthraciten steigt er über 90 Proc.; der Wasserstoff schwankt meistens zwischen 4,5 und 6,5, nur bei den Anthraciten fällt er niedriger als 4,0; der Sauerstoffgehalt beträgt zuweilen weniger als 5 Proc., kann aber selbst über 20 Proc. steigen. Als Mittel einer Reihe von 128 Analysen der eigentlichen Steinkohlenformation berechnet Bischof die Zusammensetzung von wasser- und aschenfreier Steinkohle zu 82,3 Kohlenstoff, 5,5 Wasserstoff und 12,2 Sauerstoff; danach berechnen sich auf 100 Aeq. Kohlenstoff mehr als 40 Aeq. Wasserstoff und etwa 11 Aeq. Sauerstoff. Die Analysen der englischen Steinkohlen von Playfair ergeben im Mittel von 97 Analysen nahe 86,5 Kohlenstoff auf 5,4 Wasserstoff und 8,1 Sauerstoff, das entspricht auf 100 Aeq. Kohlenstoff nahe 37 Aeq. Wasserstoff und 7 Aeq. Sauerstoff.

Die Bestimmung des Stickstoffs findet am leichtesten in der Form von Ammoniak nach Varrentrapp's und Will's Methode (2. Aufl., Bd. I, S. 881) statt. Der Schwefel ist in den Steinkohlen häufig zum Theil als schwefelsaures Salz, ein Theil zuweilen in organischen Verbindungen, der grössere Theil ist aber jedenfalls in der Regel wohl als Schwefelkies darin enthalten. Dieses Schwefeleisen ist unzweifelhaft

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 41. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. XXV, S. 32 u. 246; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 337. — <sup>3)</sup> Mechan. Magaz. 1848, Nr. 1285 bis 1288; Civil. Engin. and Arch. Journ. September 1849, p. 269; Dingl. polyt. Journ. Bd. CX, S. 112 u. 263; Bd. CXIV, S. 345. — <sup>4)</sup> Brix, Untersuchung der Heizkraft der Brennstoffe u. s. w. Berlin 1853, S. 377. — <sup>5)</sup> Baer, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LVI, S. 159; Bd. LXI, S. 1; Bd. LXIII, S. 129; Bd. LXVI, S. 263; Bd. LXVII, S. 277; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 1112; 1850, S. 688; 1851, S. 733. — <sup>6)</sup> Nendtvich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 8; Bd. XLII, S. 365; Bericht d. Wien. Akad. Bd. VII, S. 487; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 732. — <sup>7)</sup> Chemisch-technische Untersuchung der Steinkohlen Sachsens. Leipzig, 1857.

entstanden durch die reducirende Einwirkung der vermodernden organischen Substanz auf schwefelsaures Salz. Der Schwefelkies hat sich zuweilen an einzelnen Stellen in grösseren Mengen abgeschieden, häufig ist er feinvertheilt durch die Masse der Kohle; er oxydirt sich dann zuweilen in Berührung mit der Luft unter bemerkbarer Wärmeentwicklung, und kann so zur Selbstentzündung der Kohle Veranlassung geben. Zur Bestimmung des Schwefels wird die Kohle feingepulvert mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemischt und verpufft, wobei freilich dann nicht zwischen der schon vorhandenen und der bei der Oxydation gebildeten Schwefelsäure unterschieden wird; ein Theil der schon gebildeten Schwefelsäure lässt sich der gepulverten Steinkohle durch Behandeln mit verdünnter Säure entziehen.

Endlich enthalten die Kohlen Aschenbestandtheile, deren Menge ausserordentlich wechselt; während sie bei guten Steinkohlen nur einige Procent beträgt, und selbst oft unter 1 Proc. fällt, selten über 6 Proc. steigt, beträgt sie aber zuweilen auch 14 und über 20 Proc. und selbst mehr; Göppert ist der Ansicht, dass reine Steinkohle selten mehr als 5 bis 10 Proc. Asche enthalte, dass bei höherem Aschengehalt man es in der Regel nicht mit eigentlichen Kohlen, sondern wahrscheinlich meistens mit Schiefen zu thun habe. Es ist zweifellos, dass der ursprünglichen Pflanzensubstanz bei den Steinkohlen sich Mineralstoffe von aussen beimengen konnte, wie wir dies ja auch bei den Braunkohlen und beim Torfe finden; die nicht flüchtigen Beimengungen bleiben beim Verbrennen der Kohle natürlich mit der Asche gemengt zurück; daher finden wir, dass manche Kohlen 40 bis 50 Proc. Asche hinterlassen. Kremers nimmt an, dass die ursprünglich in den Pflanzen enthaltenen Mineralstoffe meistens nicht mehr vorhanden, sondern dass sie durch andere ersetzt seien.

Die Asche enthält namentlich Thon und Eisenoxyd neben etwas Kalk und Magnesia, Alkali findet sich meist nur in geringer oft in kaum nachweisbarer Menge, ausserdem enthält sie Schwefelsäure, zuweilen Spuren von Phosphorsäure; als in geringer Menge in den Steinkohlen vorkommend ist noch Jod und Brom zu bezeichnen (Bussy); Baer hat geringe Mengen Baryt darin gefunden; Malaguti, Durocher und Sarzeaud geben an, Silber darin gefunden zu haben; Richardson fand in der Asche einer Kohle, welche in Kelso in Schottland benutzt und wahrscheinlich in Berwick gewonnen wird, ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen noch Titansäure, Nickeloxydul und Zinkoxyd. Daubrée fand Arsen und Antimon. Vaux fand auch Kupfer und Blei; Philipps konnte diese beiden Metalle bei der Untersuchung von 16 Steinkohlenarten nicht finden.

Wegen des Gehaltes der Asche an löslicher Thonerde und an Schwefelsäure hat man sie früher wohl zu Alaun benutzt. Wegen des meist bedeutenden Gehalts an Eisenoxyd ist die Asche roth, stark erhitzt, ist sie selten pulvrig, meistens zusammengesintert und selbst verschlackt.

Die quantitative Zusammensetzung von Steinkohlenaschen ist wiederholt untersucht. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung verschiedener Steinkohlenaschen.

	Kiesel- erde.	Thon- erde.	Eisen- oxyd.	Mangan.	Kalk.	Magne- sia.	Kali.	Natron.	Phos- phor- säure.	Schwefel- säure.	Ganzer Aschen- gehalt.
<b>I. Britische Kohle.</b>											
1. Steinkohle von Pontypool . . . . .	40,0	44,8	—	—	12,0	Spur	—	—	0,7	2,2	5,5
2. " " Bedwas . . . . .	26,9	56,9	—	—	5,1	1,2	—	—	0,7	7,2	6,9
3. " " Porthmawr . . . . .	34,2	52,0	—	—	6,2	0,7	—	—	6,6	4,1	2,9
4. " " Ebb Vale . . . . .	53,0	35,0	—	—	3,9	2,2	—	—	0,9	4,9	14,7
5. " " Coleshill . . . . .	59,3	29,1	—	—	6,0	1,3	—	—	0,4	3,8	10,7
6. " " Splint . . . . .	37,6	52,0	—	—	3,7	1,1	—	—	0,9	4,1	1,5
7. " " Elgin . . . . .	61,6	24,4	—	—	2,6	1,7	—	—	1,2	8,4	4,0
<b>II. Amerikanische Kohle.</b>											
8. Sugar loaf Co's Anthracit 1. Sorte . . . . .	53,6	36,7	5,6	0,2	2,8	1,0	—	—	—	—	4,8
9. " " " 2. " . . . . .	45,1	37,0	13,0	—	1,4	2,4	—	—	—	—	8,7
10. " " " 3. " . . . . .	43,7	39,4	8,2	—	5,7	3,0	—	—	—	—	2,2
11. Buck Mountain Anthracit . . . . .	45,6	42,7	9,4	—	1,4	0,3	—	—	—	—	3,0
12. Summit Coal. Co. Anthracit . . . . .	54,5	34,4	7,5	—	2,2	1,3	—	—	—	—	5,0
13. Stephenson's Bluff Anthracit . . . . .	50,0	39,0	8,7	—	1,5	1,3	—	—	—	—	3,7
14. Salemvein, Anthracit, Pottsville . . . . .	50,0	38,9	8,0	—	2,1	0,9	—	—	—	—	6,7
15. Quin's Run Steinkohle . . . . .	76,0	21,0	2,6	—	—	—	—	—	—	—	6,8
16. Glanzkohle von Zwickau, compacte Glanzkohle . . . . .	45,1	22,5	25,8	—	3,8	0,5	0,6	0,3	—	1,0	1,9
17. " " " lockere Russkohle . . . . .	60,2	31,6	6,3	—	1,2	0,3	0,1	—	—	0,1	1,7
18. Steinkohle von Waldenburg . . . . .	31,3	8,3	54,5	—	3,6	1,6	0,1	0,3	—	0,3	11,2
19. " " von der Inde . . . . .	1,7	2,1	60,8	—	23,6	5,0	0,3	0,1	—	6,3	3,1
20. Gute Steinkohle von Newcastle . . . . .	59,6	12,2	16,0	—	10,0	0,8	1,2	—	—	8,2	1,4
21. Unreine Steinkohlen . . . . .	64,2	28,8	2,3	—	1,3	1,1	2,3	—	—	—	16,9
22. Feuerfester Thon, das Liegende des Kohlenflötzes bildend <sup>1)</sup> . . . . .	62,4	31,2	2,2	—	0,7	0,8	2,5	—	—	—	—
23. Bituminöser Schiefer . . . . .	56,5	31,9	7,8	—	1,7	0,8	1,4	0,6	—	—	—
24. Bläulicher Schieferthon . . . . .	59,0	26,2	11,2	—	0,7	1,5	2,3	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Der Thon 22. bildet das Liegende der Kohle 20. und 21., über welcher die Schiefer 23. und 24. lagern; die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Mineralbestandtheile ist unverkennbar.



Richardson <sup>1)</sup> fand in 100 Asche:

Titansäure . . . . .	7,0	Zinkoxyd . . . . .	2,0	Kadmiumoxyd . . . . .	1,4
Kieselsäure . . . . .	1,3	Magnesia . . . . .	1,0	Kali . . . . .	18,3
Schwefelsäure . . . . .	21,2	Chlor . . . . .	9,6	Natron . . . . .	6,9
Nickeloxydul . . . . .	1,4	Eisenoxyd . . . . .	27,0		

Stein fand bei Untersuchung der sächsischen Steinkohle von 100 Thln. Asche im Maximum 14, im Minimum 0,4 Thle. löslich; im Durchschnitt berechnen sich aus 67 Analysen 3,4 Proc. lösliche Salze.

Kremers fand in der Asche von Kohle, die in einem Glasrohr verbrannt war:

	Glanzkohle.	Russkohle.
Sand . . . . .	24,5	6,6
Kieselsäure . . . . .	17,5	5,1
Eisenoxyd . . . . .	18,7	40,1
Thonerde . . . . .	13,5	1,9
Kohlensauren Kalk . . . . .	1,8	11,6
Kalk . . . . .	6,4	—
Kali . . . . .	2,2	0,1
Natron . . . . .	0,2	0,4
Magnesia . . . . .	1,1	2,7
Summe der unlöslichen Körper . . . . .	85,9	68,5
Schwefelsauren Kalk . . . . .	11,8	18,7
Schwefelsaure Magnesia . . . . .	1,3	9,7
Magnesia . . . . .	—	2,4
Kali . . . . .	0,8	0,2
Natron . . . . .	—	0,2
Summe der löslichen Körper . . . . .	13,9	31,2

Die Steinkohle ist schwarz, von etwa 1,2 bis 1,4 specif. Gewicht, und zeigt einen schwarzen Strich; 100 Liter Kohlen wägen mit dem leeren Raume ungefähr 80 bis 100 Kilogramm; das hängt zum Theil von der Grösse der Kohlenstücke und der dadurch bedingten Grösse der Zwischenräume ab.

Man unterscheidet in technischer Beziehung verschiedene Arten, theils nach der Verwendung, so Dampfkesselkohlen, Gaskohlen, Haushaltungskohlen, hauptsächlich nach dem Ansehen und dem Verhalten beim Erhitzen.

In England unterscheidet man namentlich Backkohlen, Splint- oder harte Kohlen, Kirschenkohlen und Cannel- oder Parrotkohlen.

Die Backkohle (*caking-coal*) ist granschwarz, mässig fest, hat unebenen Bruch und zeigt fettartigen bis sammtähnlichen Glanz. Die weniger bituminöse Backkohle zerfällt beim Erhitzen in kleinere Stücke, die beim stärkeren Erhitzen zusammensintern; die bitumenreichere Kohle erweicht beim Erhitzen durch die ganze Masse und hinterlässt

<sup>1)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 1120.

eine blasige Kohle (Kohks). Beim Erhitzen an der Luft giebt die Backkohle eine lange gelbe Flamme; wenn nicht gut aufgerührt wird, so verstopft die Kohle leicht den Rost durch festes Ansetzen, und die Flamme verlöscht dann schnell wegen Mangel an Luft.

Splintkohle oder harte Kohle (*splint-coal*) ist braunschwarz bis tiefschwarz, hat Harzglanz, zeigt einen splittrigen Querbruch, einen unebenen Hauptbruch, entzündet sich schwerer als die Backkohle, brennt aber ein Mal entzündet, mit lebhafter Flamme unter starker Wärmeentwicklung.

Die Kirschenkohle oder weiche Kohle (*cherry-coal*) ist der Backkohle ähnlich aber glänzender, entzündet sich leicht und giebt ein lebhaftes Feuer mit heller gelber Flamme.

Die Cannelkohle, Pech- oder Parrotkohle (*candle-coal, parrot-coal*) ist grau bis pechschwarz, zuweilen matt, zuweilen harzartig glänzend, hat einen muschligen oder flachschiefrigen Bruch, feste und gleichmässige Textur, und brennt, an der Luft erhitzt, leicht und mit gelber schöner Flamme (daher *candle-coal*).

Zu der Cannelkohle gehört der Gagat (*jet*), der in England vielfach zu Schmucksachen, Nadeln, Brochen und dergleichen verarbeitet wird, weil er fest ist und eine schöne Politur annimmt.

Man unterscheidet sonst auch wohl nach dem Aeusseren die schwarzen glänzenden oder Pechkohlen, dann nach dem Bruch die stärker geschichteten sich leicht horizontal spaltenden Kohlen als Schieferkohle, oder wenn sie in ganzen dünnen Schichten spaltbar ist als Blätterkohle, die dickschiefrigen von mattem Glanze als Grobkohle.

Die Steinkohlen, bei Abschluss der Luft erhitzt, hinterlassen Kohle von ganz verschiedenem Aeusseren, und danach theilt Karsten sie in Backkohlen, Sinterkohlen und Sandkohlen, eine Eintheilung, die in Deutschland allgemein im Gebrauch ist.

Die Backkohle wird beim Erhitzen ganz weich, und giebt eine zusammengebackene mehr oder weniger poröse bis blasige Kohle; hierher gehört die *caking-coal* der Engländer.

Die Sinterkohle wird beim Erhitzen nur wenig weich, sintert daher fest zusammen, bläht sich aber nicht auf, und ist daher eine dichte nicht poröse Masse. Hierher gehört die bitumenärmere Backkohle, dann namentlich die Kirschenkohle.

Die Sandkohle zerfällt beim Erhitzen, ohne weich zu werden, und hinterlässt daher eine pulverige Kohle. In diese Classe gehört die Splintkohle, dann der Anthracit.

Dass dieses verschiedene Verhalten beim Erhitzen durch die Bestandtheile bedingt sei, ist keine Frage; wenn wir das Verhalten mit der Elementarzusammensetzung vergleichen, so scheint es, dass hier die absolute Menge des Wasserstoffs und sein relativer Gehalt zum Sauerstoff in Betracht kommt. Man nimmt häufig an, dass eine backende Kohle mindestens 3 Proc. Wasserstoff enthalten muss, und dass der Sauerstoff nicht mehr als höchstens das Vierfache des vorhandenen Wasserstoffs betragen darf. Bei einer Sinterkohle findet sich ein sehr verschiedener Wasserstoffgehalt; ist dieser Gehalt höher als 1,5 Proc., so muss der Sauerstoffgehalt wenigstens das  $5\frac{1}{3}$ fache des Wasserstoffs betragen. Bei den Sandkohlen ist der absolute Wasserstoffgehalt gering, und das Gewichtsverhältniss zwischen ihm und dem Sauerstoff nähert sich den Zahlen 1 : 8. Man nahm früher wohl an, dass die Backkohlen

weniger Kohlenstoff enthalten als die Sinter- oder Sandkohlen, das ist aber durchaus nicht feststehend, dagegen zeigt auch der Gehalt an Wasserstoff und sein Verhältniss zum Sauerstoff sich auch nicht immer übereinstimmend mit der Beschaffenheit der Kohls.

Ueber die näheren Bestandtheile der Steinkohle ist kaum etwas mit Sicherheit bekannt; man kann nicht annehmen, dass die Kohlen eine einfache chemische Verbindung seien, dagegen spricht ihr ganzes Verhalten; eher lässt sich annehmen, dass sie ein Gemenge sind von Bitumen mit einem sehr kohlenstoffreichen anthracitartigen Körper, hierfür scheinen mikroskopische Beobachtungen zu sprechen, da die Pflanzenzellen gewöhnlich mit einer fremdartigen Substanz gefüllt erscheinen; gegen die Annahme spricht aber die Schmelzbarkeit vieler Kohlensorten und die gleichmässige Structur mancher Kohlen. Jedenfalls darf man wohl annehmen, dass die Steinkohlen Gemenge sind von sauerstoffreicheren Verbindungen, veränderter Cellulose etwa, mit sauerstoffärmeren Verbindungen oder mit Kohlenwasserstoffen; die bei der trockenen Destillation erhaltenen flüchtigen Körper sind zum Theil vielleicht Educte, grösstentheils jedoch wohl Producte. Dafür dass hierbei zum Theil Educte abgeschieden werden, spricht der Umstand, dass frisch gebrochene gepulverte Steinkohle schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller im Vacuum, und beim Erwärmen über  $50^{\circ}\text{C}$ . Gas entwickelt (Grubengas), beim Erhitzen unter  $300^{\circ}\text{C}$ . entwickelt sich auch etwas condensirbares Oel (0,001 bis 0,0015), wie es scheint Benzol. Dieselbe Veränderung wie beim Erwärmen erleiden die Steinkohlen auch beim längeren Liegen an der Luft (de Marsylli). Dafür dass die Kohlen schon fertig gebildete flüchtige Bestandtheile enthalten, scheint ferner die Erfahrung zu sprechen, dass sie beim längeren Liegen an der Luft an Brennbarkeit und an Heizkraft verlieren.

Eine unveränderte Abscheidung der Gemengtheile durch verschiedene Lösungsmittel, wie flüchtige Oele, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w., scheint noch nicht untersucht<sup>1)</sup>. Kaustisches Alkali nimmt aus den Steinkohlen gewöhnlich nichts auf.

Die Steinkohlen sind brennbar, sie entzünden sich beim Erhitzen an der Luft wie oben erwähnt, aber zuweilen schon ohne äussere Erwärmung, und zwar kann hier die Selbstentzündung der Kohle beim Lagern wie in den Gruben stattfinden, sobald Luft hinzutritt; bei Duttweiler und bei Zwickau brennen seit langen Zeiten Steinkohlenflötze; ob hier eine Selbstentzündung eingetreten ist, ob sie sich durch Erhitzen von Aussen entzündet haben, lässt sich nicht nachweisen. Unter den Exhalationen finden sich als sublimirbare Producte namentlich Schwefel und Salmiak.

Werden Steinkohlen bei Zutritt von Luft erhitzt, so entwickelt sich Kohlenoxyd und kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffverbindungen, welche mit heller meist russender Flamme brennen; das Brennen mit Flamme hört bei den Anthraciten sehr schnell auf, bei den Steinkohlen dauert es länger, sie verhalten sich aber ungleich, die fetten Kohlen brennen gewöhnlich nicht so lange wie die Cannelkohlen; der kleinere Theil des Kohlenstoffs geht hierbei in der Flamme in Form brennbarer Gase fort, der grössere Theil bleibt als glühende pulverige zusammengesinterte

<sup>1)</sup> Nach Elwert und Holz löste aus 100 Thln. Ruhrer Steinkohlen Schwefelkohlenstoff 4; starker Alkohol 2,7; Aether 1,3; Benzol 0,9 Theile.



oder poröse Kohle (s. oben), die bei Zutritt der Luft dann vollständig mit Zurücklassung von pulveriger oder verschlackter Asche verbrennt. Die Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt schwierig ganz vollständig, ein Theil der Kohle wird leicht von der Asche eingehüllt und dadurch vor dem Verbrennen geschützt; aber auch aus den glühenden Gasen scheidet sich häufig ein Theil des Kohlenstoffs unverbrannt in feinvertheiltem Zustande als feiner Russ ab, ein Uebelstand, der bei unseren Steinkohlenfeuerungen in doppelter Hinsicht nachtheilig ist, durch Belästigung, indem der feine Russ in der Umgebung sich absetzt und diese beschmutzt, und durch Verlust an Kohlenstoff, daher an Wärme. Die Ursache dieser Abscheidung, des Russens der Steinkohlenflamme kann in einem Mangel an Sauerstoff liegen, oder in einem Mangel an Wärme, indem durch zu starke Abkühlung ein Theil des Kohlenstoffs unter die Entzündungstemperatur abgekühlt wird und sich daher abscheidet. Solche Abkühlung findet oft momentan statt, z. B. beim Aufschütten frischer Steinkohlen, namentlich aber auch dadurch, dass sich ein Uebermaass von kalter Luft, plötzlich den glühenden Gasen beimengt, z. B. beim Oeffnen der Feuerungsthüren; gewiss ist ein Uebermaass von kalter Luft, d. i. eine zu starke Abkühlung, häufiger Ursache der unvollständigen Verbrennung, als Mangel an Sauerstoff. Der Uebelstand des Russens hat sich mit dem stark zunehmenden Consum an Steinkohlen, mit der Vermehrung der Steinkohlenfeuerungen, selbst in England <sup>1)</sup> fühlbar gemacht, so dass durch eine Parlamentsacte vom Jahre 1851 den Kaminen sogar verboten wurde, schwarzen Rauch auszustossen, leider hat das Parlament nur kein probates Mittel gefunden, den Uebelstand ganz zu heben <sup>2)</sup>.

Es ist hier nicht der Ort, auf die verschiedenen Vorschläge und die einzelnen Beschreibungen von Vorrichtungen einzugehen, welche als vortheilhaft und zweckmässig angerühmt sind, um ein vollständiges Verbrennen zu erreichen. Wir müssen in dieser Beziehung auf die technischen Journale verweisen. Wir wollen hier nur das Princip der verschiedenen Verbesserungsvorschläge im Wesentlichen kurz besprechen, wegen der weiteren Einrichtungen auf die Literatur verweisend <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 73 u. 313.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 190 u. S. 397.

<sup>3)</sup> Wir können und wollen hier nur auf einige betreffende Abhandlungen verweisen. Meissner, Mittel zur vollständigen Verbrennung. Zeitschrift d. Oesterreichischen Ing.-Vereins 1854, Nro. 112; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 19. — Hall, Repert. of Pat. Inv. Aug. 1854, p. 127; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 261. 2. — Scott, Armeng. Gén. ind. Decemb. 1854; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 48; Polyt. Centralbl. 1854, S. 1222. — Marsilly, Bull. de la soc. d'enc. Mars 1855, p. 160; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 447. — Grade, Armeng. Gén. ind. Juill. 1854, p. 21; Polyt. Centralbl. 1854, S. 1102. — Price, Civ. Engin. Journ. 1854, p. 14; Polyt. Centralbl. 1854, S. 632. — Woodcock, London. Journ. of arts. December 1854, p. 446; Polyt. Centralbl. 1855, S. 468. — Dumenil, Compt. rend. T. XL, p. 934; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 28. — George, Armeng. Gén. ind. Septb. 1855, 113; Decembr. 1858, p. 281; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 410; Bd. CLII, S. 332. — Armstrong, Civ. Engin. Journ. Aug. 1855, p. 286; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 165. — Silbermann, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 81 u. 83; Polyt. Centralbl. 1856, S. 567. — Rühlmann, Mittheil. d. Gewerbe-Vereins in. Hanover 1856, S. 150 u. 316; Polyt. Centralbl. 1856, S. 1226; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 326. — Dumery, Armeng. Gén. ind. Juill. 1856, p. 6; Polyt. Centralbl. 1856, S. 1283; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXL, S. 241, u. 465. — Clark, Armeng. Gén. ind. Mars 1857, p. 165; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 264. — Desbassières; Polyt.

Ein wesentlicher Nachtheil der gewöhnlichen Heizeinrichtungen bei Dampfkesseln u. s. w. liegt darin, dass beim Oeffnen der Thüren plötzlich eine Menge kalter Luft hinzutritt, welche die glühenden Gase abkühlt und daher Kohle abscheidet; ein anderer Nachtheil ist der, dass die frischen Kohlen auf die glühenden geworfen werden, die aus den letzteren sich entwickelnden Gase werden dadurch zu stark abgekühlt, zugleich wird aus den frischen Kohlen rasch eine grosse Menge Gas entwickelt, aber nicht zugleich hinreichend erhitzt, um vollständig zu verbrennen, wobei es zum Theil auch augenblicklich an Sauerstoff fehlt. Die wesentlichsten Verbesserungsvorschläge gehen darauf hinaus, diese Uebelstände zu beseitigen.

Man hat daher z. B. zwei Brennräume, a und b neben einander gelegt, in welchen beiden ein lebhaftes Feuer brennt. Sind die Kohlen in a in lebhafter Verbrennung, so wird b frisch beschüttet; durch Oeffnen und Schliessen der betreffenden Züge wird dann der Luftzug so geleitet, dass alle frische Luft jetzt durch b eintritt; die hier sich entwickelnden Gase gehen dann mit Luft gemengt durch die glühenden Kohlen in a, zu welchen sonst kein Luftzutritt stattfindet; hier tritt hinreichende Erhitzung und, wenn Luft genug vorhanden ist, vollständige Verbrennung ein. Sollen Kohlen nachgeschüttet werden, so werden jetzt die nöthigen Register geöffnet und geschlossen, die Kohlen kommen nun auf a, und alle Gase und Luft gehen von hier nach b, von welchem jetzt jeder andere Luftzutritt abgeschlossen ist.

Man hat auch die Einrichtung so getroffen, dass die frischen Kohlen nicht auf die glühenden Kohlen zu liegen kommen, sondern unter diese so dass die hier sich entwickelnden, aber noch nicht hinreichend erhitzten Gase durch die darauf liegenden Schichten glühender Kohlen hindurchstreichen müssen, wobei sie dann leicht verbrennen, wenn es nicht an Luft fehlt. Den gleichen Zweck erreicht man bei den Porcellan-glühöfen durch die eigenthümlichen Feuerungen (s. unter Thonwaaren).

Man hat auch, von der Voraussetzung ausgehend, dass es oft an Luft fehle, Einrichtungen getroffen, um die Gase mit Luft zu mengen, oder erhitzte Luft zuzuführen. Gall<sup>1)</sup> macht den Feuerraum sehr hoch, er bewirkt eigentlich eine Gasheizung, und er will dadurch grosse Vortheile erreicht und namentlich die hohen Kamine entbehrlich gemacht haben. Andere haben versucht, den brennbaren Gasen besonders am Ende des Rostes erhitzte Luft beizumengen; man hat zu dem Ende Röhren in die Wände der Feuerungen gelegt, die von aussen Luft einsaugen, und sie dann in die Flamme leiten, nachdem sie sich auf dem Wege erhitzt hat.

Von den vielen verbesserten Heizeinrichtungen hat wohl noch keine ihren Zweck einer vollständigen Verbrennung der Kohle ganz

---

Centralbl. 1857, S. 783. — Schwarz, Ebendas. 1858, S. 775; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 1091. — Kindt: Polyt. Centralbl. 1858, S. 310. — Herzog: Romberg's Bauzeitung 1857, Hft. 7 bis 9; Polyt. Centralbl. 1858, S. 1083. — Williams, Mechan. Magaz. Aug. 1857, S. 152; London. Journ. of arts. Mai 1854, p. 375; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 187; Bd. CXLVI, S. 388. — Teubrinek, Annal. des mines. (1858), T. XIII, p. 175; Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 188. — Wagenmann, Polyt. Centralbl. 1859, S. 176. — Blanchard: Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 329. — Heitz, Ebendas. Bd. CLIII, S. 321. — Ferner: Polyt. Centralbl. 1856, S. 186 u. 591; 1858, S. 1091; 1860 S. 761; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 316; Bd. CLXIX, S. 233 u. 234; Bd. CLIV, S. 88.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 1; Polyt. Centralbl. 1856, S. 1107.

erreicht, obgleich allerdings gegenüber von früher oft bedeutende Ersparniss bewirkt ist; von grosser Bedeutung ist es, darüber zu wachen, dass zur rechten Zeit und in nicht zu grosser Quantität Kohle aufgeschüttet werde. Sehr häufig mischt man der zu den Kohlen tretenden Luft Wasserdampf bei, was sich auf einfachem Wege erreichen lässt. Die Erfahrung und die Resultate bestimmter Versuche sprechen günstig hierfür, obgleich der Wasserdampf an und für sich keine vollständigere Verbrennung bewirken kann; vielleicht verhindert er eine zu rasche Entwicklung der brennbaren Gase, wie früher aus einandergesetzt ist, (s. unter Brennmaterialien 2te Aufl. Bd. II, Abtheil. 2, S. 398).

Die flüchtigen Producte der vollständigen Verbrennung sind Kohlensäure, Wasser, geringe Mengen Stickstoff und schweflige Säure; letztere fehlt wohl nie ganz, da die Steinkohlen je im Mittel etwa 1 Proc. zuweilen selbst 2 Proc. Schwefel enthalten, ein grosser Theil bleibt freilich als Schwefelsäure in der Asche zurück, ein anderer Theil entweicht aber mit den übrigen Verbrennungsgasen in die Atmosphäre, der Geruch zeigt auch seine Gegenwart oft an, und sie findet sich, wo grössere Mengen Kohlen verbrannt werden im Regenwasser als Schwefelsäure wieder (vergl. unter Atmosphäre 2te Aufl. Bd. II, Abtheil. 1, S. 429).

Da die Kohle nie vollständig verbrennt, so findet sich den genannten noch unverbrannten Gasen namentlich feinvertheilte Kohle beigemischt, auch findet sich der Stickstoff der Kohle darin in der Form von Ammoniumverbindungen. Wagner<sup>1)</sup> schlägt vor, um das Ammonium zu gewinnen, die Steinkohlen mit Chlormagnesium oder wenn sie hinreichend Thon enthalten mit Chlornatrium zu befeuchten, damit das Ammonium sich als Salmiak verflüchtige, der sich mit dem Russ leicht absetzt.

Die nicht flüchtigen Producte der Verbrennung bleiben als Asche, zuweilen als pulverige, meistens als verschlackte Masse zurück; bei dem geringen Gehalt derselben an Alkalien und Phosphorsäure hat sie als Dünger keinen Werth, und kann auch nicht wie Holzasche zur Darstellung von Kalilauge benutzt werden; man benutzt sie zum Beschlagen von Wegen, als Zusatz zu Kalkmörtel u. dergl.; manche Steinkohlenasche ward früher auch wohl wegen ihres Gehalts an löslicher Thonerde, zuweilen auch an Schwefelsäure zur Alaunfabrikation benutzt.

Die Quantität der Wärme, welche die Steinkohle giebt, ist, auch vollständige Verbrennung vorausgesetzt, bei den verschiedenen Steinkohlen verschieden (s. unter Brennmaterialien 2 Aufl. Bd. II, Abtheil. 2, S. 384); nach allgemeiner Erfahrung verliert aber jede Kohle durch längeres Liegen an der Luft an Heitzwerth( s. S. 245).

Werden die Steinkohlen bei Abschluss der Luft erhitzt, oder der trockenen Destillation unterworfen, so verdampft bei langsamen Erwärmen zuerst das hygroskopische Wasser, meistens nur wenige Procent, 1 bis 4 Proc. betragend, und es geht oft etwas Gas fort; bei stärkerem Erhitzen findet die Zersetzung unter den gewöhnlichen Erscheinungen der trockenen Destillation statt, es entweichen brennbare Gase, während bald gleichzeitig wässerige Flüssigkeit übergeht, dann Theer, der mit steigender Temperatur immer dunkler und dickflüssiger wird. Im Rückstand bleibt aschenhaltende Kohle, die Kohks oder Coaks.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 355.



Die Beschaffenheit und namentlich die Menge der einzelnen Producte wechselt nach der Zusammensetzung der Kohlen, der Schnelligkeit des Erhitzens und der Höhe der Temperatur. Genauere Versuche über die relativen Quantitäten der einzelnen Bestandtheile bei der gleichen Kohle sind kaum bekannt. Im Allgemeinen lässt sich aus verschiedenen Versuchen folgern, dass eine Steinkohle um so mehr flüchtige Bestandtheile giebt, je mehr Sauerstoff sie enthält, und daher um so mehr Kohks je weniger Sauerstoff darin sei. Hierbei kommt natürlich der Gehalt der Steinkohle an Aschenbestandtheilen in Betracht, die ja alle in den Kohks bleiben und daher deren Gewicht vermehren. Durchschnittlich lässt sich annehmen, dass 100 aschenarmer Steinkohlen zwischen 50 und 70 Gewichtstheile Kohks geben, das Uebrige an flüchtigen Stoffen.

Die Gase, welche sich bei der trockenen Destillation von Steinkohlen bilden, enthalten etwas Kohlensäure, Kohlenoxyd, verschiedene Kohlenwasserstoffe, in geringer Menge schweren durch Chlor condensirbaren Kohlenwasserstoff  $C_n H_n$ , hauptsächlich Grubengas etwas Stickgas und endlich freien Wasserstoff, welcher letztere namentlich bei heller Weissglühhitze sich entwickelt, zum Theil durch Zersetzung der Kohlenwasserstoffe. Ausser diesen genannten Gasen finden sich in dem Gemenge geringe Quantitäten der flüchtigen aber condensirbaren Producte, wie der flüssigen Kohlenwasserstoffe, Benzol u. s. w. (Pitschke<sup>1)</sup>), dann der Ammoniakverbindungen als kohlensaures Salz und als Schwefelammonium; ein Theil des Schwefels ist aber auch wohl mit Kohlenstoff verbunden, wahrscheinlich zu der gasförmigen dem Kohlenoxyd entsprechenden Verbindung CS. Die Quantität der Gase ist nach Art der Kohle und der Stärke des Erhitzens verschieden. Die anthracitartige und bitumenarme Kohle giebt verhältnissmässig wenig Gas, vielleicht 200 bis 300 Cubikfuss von 100 Pfund Kohlen. Die besseren Gaskohlen geben vom Centner 400 bis 450 Cubikfuss, gute Cannelkohle giebt 500 bis 550 Cubikfuss; Bogheadkohle giebt 700 bis 800 Cubikfuss. — Das specifische Gewicht des Gases variirt meistens zwischen 0,4 und 0,6. Die Quantität der darin enthaltenen schwereren durch Chlor condensirbaren Kohlenwasserstoffe differirt ausserordentlich, und damit die Leuchtkraft des brennenden Gases. Fyfe und Andere erhielten bei Untersuchung englischer Kohlen in dieser Beziehung folgende Resultate:

Art der Kohle.	1 Ctr. giebt C' Gas.	Specif. Gew.	Durch Chlor con- densirbar.	1 C' ver- brennt in Minuten
			Proc.	
Backkohle von Newcastle .	400	0,46	5,0	50
Yorkshire Parrotkohle . .	570	—	7,6	52
Wigan Cannelkohle . . .	480 bis 570	0,46 bis 0,57	7,5	57
Schottische Parrotkohle .	470	—	15,0	80
Kohle von Pelton . . . .	488	—	6,5	—
„ „ Wigan . . . .	520	—	7,6	—
„ „ Ramsay . . . .	488	—	12,5	—
„ „ Midlothian . .	500	—	13,0	—
„ „ Wemyss . . . .	500	—	19,5	—
Lesmahagokohle . . . .	510	—	17,5	—
Bogheadkohle . . . . .	740	—	20,0	—
Kirkness . . . . .	480	—	27,7	—

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 415.

Die Zusammensetzung des Gasgemenges ist aber auch bei derselben Kohle nach der Stärke des Erhitzens verschieden, bei ganz schwachem Erhitzen bilden sich wenig Gase, bei Rothglühhitze enthält das Gas namentlich noch die schwereren Kohlenwasserstoffe und brennt dann mit hellleuchtender Flamme; bei Weissglühhitze wird die Menge des Gases vermehrt, es entwickelt sich dann aber reichlich freier Wasserstoff und Grubengas, und das Gemenge brennt dann mit schwach leuchtender Flamme (s. d. Art. Gasbeleuchtung, Bd. III, S. 337).

Die condensirbaren Producte der Destillation scheiden sich beim Stehen in eine leichte wässerige Flüssigkeit und in dickes öliges Liquidum oder Theer.

Die wässerige Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Kohlen und daher bei der Gasfabrikation als Nebenproduct erhalten wird, enthält Theertheile gelöst, und zeigt daher Farbe und Geruch des letzteren; sie enthält Ammoniaksalze neben geringen Mengen organischer Basen; das Ammoniak ist hauptsächlich an Kohlensäure gebunden, daher reagirt die Flüssigkeit alkalisch (Unterschied der Steinkohlen, Holz- und Braunkohlen); in geringer Menge ist das Ammonium an Schwefel, Cyan oder Rhodan und an Chlor gebunden, zugleich finden sich geringe Spuren von Jod- oder Bromammonium. Die Quantität der Ammoniumverbindungen hängt natürlich von der Menge des Stickstoffs der Kohlen ab. Man gewinnt die wässerige Flüssigkeit hauptsächlich als Nebenproduct bei der Gasfabrikation aus Steinkohlen, und benutzt sie zur Darstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen, 100 Thle. Gaswasser mit überschüssiger Salzsäure abgedampft geben 1 bis 2 Proc. Chlorammonium; in dem Gase selbst findet sich namentlich kohlen-saures Ammoniak, welches durch Waschen mit viel Wasser oder mit Säure entzogen werden kann (s. Gasbeleuchtung).

Kuenzi<sup>1)</sup> will aus den beim Verkohlen von Steinkohlen entweichenden Gasen das Ammoniak gewinnen, indem er sie über Salzsäure leitet.

Die Menge und ganz besonders auch die Beschaffenheit des Theers hängt neben der Art der Kohlen wesentlich von der Stärke des Erhitzens ab. Young<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass bei nicht zu starkem Erhitzen der Steinkohlen, bei etwa Dunkelrothglühhitze, eine reichliche Menge eines dickflüssigen paraffinhaltenden Oels destillirt, aus welchem sich bei niedriger Temperatur, zuweilen schon bei  $+ 10^{\circ}\text{C.}$ , Paraffin absetzt; das Oel dient namentlich zum Schmieren von Maschinen.

Bakewell<sup>3)</sup> hat eine drehbare Retorte eingeführt, um die Kohle möglichst gleichförmig, und nicht zu stark zu erhitzen, damit sich wenig gasförmige Producte bilden.

Hayes<sup>4)</sup> giebt an, dass die Menge des Steinkohlentheers ganz abhängig ist von den Umständen unter welchen die Erhitzung stattfindet; werden die Kohlen in geschlossenen Räumen in der Art erhitzt, dass die entstehenden Gase sofort aus den heissesten Stellen der Masse durch ein enges Ableitungsrohr fortgehen, so bilde sich nichts von den Substanzen, die im gewöhnlichen Steinkohlentheer sind; nach ihm hängt die Menge des Theers und die Zusammensetzung der Gase wesentlich von der Weite des Ausströmungsrohrs ab.

<sup>1)</sup> Armengand Génie ind. Mars 1858, p. 139; Dingl. polyt. Journ. Bd. CIII, S. 353. — <sup>2)</sup> Le Technologist. Août, 1852, p. 573; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 453; Polyt. Centralbl. 1852, S. 1184. — <sup>3)</sup> Polyt. Centralbl. 1860, S. 1104. — <sup>4)</sup> Sillim. Americ. Journ. [2.] T. XXVII, p. 294; Rép. de chim. appl. T. I, p. 294.

Nach Calvert <sup>1)</sup> zeigte der Theer von verschiedenen Kohlen nachstehende Zusammensetzung:

Art der Kohle.	Leichte flüchtige Producte.	Carbolsäure.	Neutraler Kohlenwasserst.	Paraffin.	Naphtalin.	Pech.
Bogheadkohle . . . . .	12	3	30	41	0	14
Wigan-Cannelkohle . . . . .	9	14	40	0	15	22
Newcastlekohle . . . . .	2	5	12	0	58	23
Staffordshirekohle . . . . .	5	9	35	0	22	29

Gewöhnlich wird der Theer als Nebenproduct hauptsächlich bei der Gasfabrikation erhalten, dieser Steinkohlentheer ist schwerer als Wasser, braun bis schwarz, meistens um so dickflüssiger je dunkler die Farbe. Er unterscheidet sich vom Holztheer durch seinen Gehalt an basischen Verbindungen, daher er basische Reaction zeigt, während jener in Folge eines Gehalts an freier Essigsäure sauer ist.

Der Steinkohlentheer ist ein Gemenge verschiedenartiger ölicher und harziger verschieden flüchtiger Substanzen, theils flüssig wie Naphthol, Naphten, Eupion u. a., theils fest, wie Naphtalin, Paranaftalin, Chrysen, Pyren, Substanzen, die meistens noch sehr wenig genau untersucht sind <sup>2)</sup>.

Wird der Theer destillirt, so geht zuerst ein wenig gefärbtes dünnflüssiges leichtes Oel von etwa 0,77 specif. Gewicht über, bei steigender Temperatur steigt das specif. Gewicht rasch höher auf 0,8 bis 0,9 und darüber; darauf kommen Oele, welche dunkler gefärbt dickflüssiger und schwerer als Wasser sind. Bei verstärkter Hitze destilliren beim Erkalten erstarrende Producte. Wenn nicht zu weit verdampft wurde, ist der nicht flüchtige Rückstand ein Gemenge von Brandharzen, eine pech- oder asphaltähnliche Masse, welche bei sehr hoher Temperatur endlich verkohlt.

Aus dem durch Destillation des Theers erhaltenen leichten Steinkohlentheeröl oder Naphta von 0,8 bis 0,9 specif. Gewicht lässt sich durch Abwaschen mit verdünnter Säure oder Behandeln mit  $\frac{1}{10}$  Vol. concentrirter Schwefelsäure und 20 Proc. Braunstein (Calvert <sup>3)</sup>) und durch spätere Rectification ein farbloses Oel, welches ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe ist, erhalten. Nach Mansfield <sup>4)</sup> und Ritthausen <sup>5)</sup> enthält dieses Gemenge die leichteren Oele, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_n H_{n-6}$ , nämlich Benzol ( $C_{12} H_6$  bei 80° bis 90° C. siedend), Toluol ( $C_{14} H_8$  bei 100° bis 115° C.), Cumol ( $C_{18} H_{12}$  bei 140° bis 145° C.), Xylol ( $C_{16} H_{10}$  bei 127° C.), Cymol ( $C_{20} H_{14}$  bei 170° bis 175° C.). Ritthausen fand das von ihm dargestellte flüchtige Theeröl etwa zur Hälfte aus Toluol bestehend,  $\frac{1}{8}$  aus

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLIX, p. 262; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 49.

<sup>2)</sup> Runge, Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 65 u. 513; Bd. XXXII, S. 308 u. 328. — Reichenbach, ebend. Bd. XXXI, S. 80 u. 497. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 27; [3.] T. III, p. 195; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 287. — <sup>3)</sup> Die Destillationsproducte der Steinkohlen u. ihre Anwendung. Mech. Mag. 1854, Nro. 1634 u. 1635; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 378; Vergl. auch Shand u. Mac Lean: Gewinn. d. Prod. aus Theer, Chem. Gaz. 1854, Nro. 270; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 309. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Qu. Journ. T. I, p. 244; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 162. — <sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 74.



Benzol und etwa  $\frac{1}{4}$  aus Cumol. Church<sup>1)</sup> fand in solchem leichtem Steinkohlentheeröl einen dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff, das Parabenzol, welches bei  $97,5^{\circ}$  C. siedet, weniger angenehm riecht als Benzol, mit Salpetersäure ein dem Nitrobenzol analoges Nitroparabenzol bildet, dagegen mit Schwefelsäure andere Verbindungen giebt, als Benzol.

Ob das Theeröl aus gewöhnlichen Steinkohlen auch wie das Theeröl aus sogenannten Bogheadkohlen<sup>2)</sup> Alkoholradicale,  $C_nH_{n+1}$  (wie Propyl, Butyl, Amyl und Caproyl), und die Kohlenwasserstoffe,  $C_nH_n$  (Caproylen  $C_{12}H_{12}$ , Oenanthylen  $C_{14}H_{14}$ ), enthalte, ist noch nicht ermittelt.

Ein Gemenge der flüchtigen Kohlenstoffe des leichten Steinkohlentheeröls kommt in neuerer Zeit häufig mehr oder weniger rein im Handel, das reinere unter dem Namen Benzin oder Benzol, vor; es dient für manche technische Zwecke, zum Auflösen von Fetten u. dergl., ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von etwa 0,85 specif. Gewicht, von wechselnder Zusammensetzung und damit verschiedenem Siedepunkte. Es enthält hauptsächlich die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe  $C_nH_n$ , bald mehr bald weniger von den flüchtigeren; nach Schiff enthält es noch Holzgeist und essigsaures Methyloxyd, wird auch namentlich zur Darstellung des sogenannten *Huile de Mirbane*, (unreines Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w.), so wie zur Darstellung des sogenannten Anilins verwendet, welches letztere eine so wichtige Bedeutung in der Darstellung von rothen und violetten Farben gefunden hat. Das weniger reine leichte Steinkohlentheeröl kommt wohl als Hydrocarbon, Photogen, flüssiges Gas u. s. w. vor, und wird zur Beleuchtung verwendet, indem man es direct in Lampen verbrennt, oder indem man schlecht leuchtende Gase, Kohlenwasserstoff, Grubengas oder Wasserstoffgas durch dieses Oel leitet, wobei es in dem Gas verdampft und dieses „carburirt“; hierzu kann aber nur recht flüchtiges Oel verwendet werden. Das unreine leichte Oel dient auch zum Auflösen von Kautschuk u. a. m.; es löst Jod, Schwefel, Phosphor, Harze u. s. w.

Man erhält aus Steinkohlentheer 2 bis 7 Proc. leichtes Theeröl, die Art der Kohle und die Temperatur bei der Gewinnung des Theers bedingen hier die Unterschiede.

Das weniger flüchtige Oel von 0,95 specif. Gewicht bis etwas schwerer als Wasser wird auch wohl zum Verbrennen in Lampen gebraucht, auch als Zusatz zum Schmieren für Maschinen und oft als Solaröl bezeichnet. Dumoulin und Cotellet<sup>3)</sup> wollen dieses Oel durch Behandeln mit Bleichkalk brauchbarer zur Beleuchtung machen.

Bei der Destillation des Theers gehen mit steigender Temperatur mehr gefärbte dickflüssigere und schwerere Producte über, das bei  $180^{\circ}$  bis  $210^{\circ}$  C. übergehende Destillat enthält Phenylhydrat oder Carbonsäure ( $C_{12}H_6O_2$  bei  $187^{\circ}$  C. siedend) und Kressylhydrat ( $C_{14}H_8O_2$  bei  $203^{\circ}$  C. siedend), so wie Anilin (s. unten); nach Runge<sup>4)</sup> enthält dieses Oel noch zwei Säuren, die er Brunolsäure und Rosolsäure (s. d. Art.) nennt; die Rosolsäure ist neuerdings von Tscheinitz untersucht;

<sup>1)</sup> Philosoph. Mag. [4.] Bd. XIII, S. 415; Jahresber. v. Kopp 1857, S. 448; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 111. — <sup>2)</sup> Philosoph. Mag. [4.] Bd. XIII, S. 134; Bd. XIV, S. 223; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 126. — <sup>3)</sup> Polyt. Centralbl. 1860, S. 1132. — <sup>4)</sup> Berichte d. Wien. Akad. Bd. XXIII, S. 269; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 467.

nach Smith<sup>1)</sup> ist sie ein Oxydationsproduct des Phenols; nach Haarstick bildet sich schnell Rosolsäure bei Einwirkung von Chlorkalk auf Carbolsäure; bei Anwendung von viel Chlorkalk oder Zusatz von ungelöschem Kalk und etwas Wasser, unter starker Erhitzung, die bis zum Entzünden sich steigern kann. Das schwerere Oel dient zur Darstellung von unreinem Phenylhydrat, welches als Carbolsäure oder Steinkohlenkreosot in den Handel kommt. Seiner Dickflüssigkeit wegen wird dieses schwerere Oel auch noch als Maschinenöl (*Lubricating oil*) benutzt.

Sowohl das flüchtige wie das weniger flüchtige schwerere Theeröl enthalten neben den erwähnten Substanzen basische Körper beigemengt, welche sich den Oelen durch wiederholtes Schütteln mit wässriger Säure entziehen lassen. Durch Uebersättigen der sauren wässrigen Flüssigkeit mit Alkali und Destillation lassen sich daraus die flüchtigen Basen erhalten; Williams<sup>2)</sup> hat sich mit Trennung und Untersuchung dieser Basen beschäftigt, er fand im Wesentlichen dieselben Basen wie sie sonst aus Stickstoffverbindungen und aus Thiersubstanzen erhalten werden, ausser den wenig bekannten Pyrrholbasen wurden nachgewiesen: Anilin ( $C_{12}H_7N$  bei  $182^{\circ}C.$  siedend) in verhältnissmässig grösserer Menge, Piridin ( $C_{10}H_5N$  bei  $116^{\circ}C.$ ), Picolin ( $C_{13}H_7N$  bei  $135^{\circ}C.$ ), Lutidin ( $C_{14}H_9N$  bei  $154^{\circ}C.$ ), Collidin ( $C_{16}H_{11}N$  bei  $180^{\circ}C.$ ), Parvolin ( $C_{18}H_{13}N$  bei  $260^{\circ}C.$ ), Chinolin oder Lencolin ( $C_{18}H_7N$  bei  $240^{\circ}C.$ ), Lepidin ( $C_{20}H_9N$  bei  $252^{\circ}C.$ ); in dem Antheil der flüchtigen Basen, welcher erst bei etwa  $274^{\circ}C.$  überging, fand Williams eine eigenthümliche Base, die er Cryptidin nennt, ihre Formel ist  $C_{22}H_{11}N$ . Der Gehalt des Steinkohlentheers an diesen Basen kann nicht bedeutend sein, wenn man bedenkt, dass die Kohlen nur 1 bis 2 Proc. Stickstoff enthielten, dass ein grosser Theil als Ammoniaksalz sich im Gaswasser findet, ein anderer Theil Stickstoff in den Kohlen zurückbleibt, ein kleiner Theil als Stickgas fortgeht. Hofmann erhielt aus 500 bis 600 Kilogrm. Steinkohlentheeröl nicht ganz 2 Kilogrm. unreiner ölhaltender Basen.

Der bei der Destillation des Theeröls bleibende zähe Rückstand, Steinkohlentheerpech, giebt beim stärkeren Erhitzen Naphtalin und einige weniger bekannte schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe, die sich beim Erkalten des hinreichend dicken Theerrückstandes, auch wohl beim Stehen ausscheiden. Der pechartige Rückstand der Oeldestillation wird wohl zur Darstellung von Russ oder zur Herstellung von sogenannten künstlichem Asphalt verwendet, wozu man in die heisse Masse Kalk und etwas Gyps mengt, worauf Sand und kleine Steine in hinreichender Menge zugesetzt werden. Man benutzt den nicht zu stark eingekochten Theer zur Fabrikation von (Theer- oder Asphalt,-) Pappe,- Papier,- Filz u. s. w. In Manchester hat man den stark eingekochten Theer zum Dichtmachen des Strassenpflasters verwendet. Ein Gemenge von 100 Steinkohlenpech mit 10 bis 12 Thln. Harz und 8 bis 10 Thln. Kalk, soll statt des schwedischen Schiffspech aus Holztheer verwendet werden<sup>3)</sup>.

Nach Winkler<sup>4)</sup> wird der reine Steinkohlentheer-Asphalt ge-

<sup>1)</sup> Chem. Gaz. 1858, S. 20; Jahresber. v. Kopp 1857, S. 448 Note.

<sup>2)</sup> Chem. Gaz. 1855, S. 401; 1856, S. 283; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 355; Jahresber. v. Liebig. u. Kopp 1855, S. 551; 1856, S. 536.

<sup>3)</sup> Génie ind. Mai 1860, p. 243; Polyt. Centralbl. 1860, S. 1032.

<sup>4)</sup> Chem. Centralbl. 1858, Nro. 22; Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 141.

wöhnlich schon bei 50° C. weich; bei 100° C. dickflüssig; durch Zusatz von 5 Proc. Schwefel und Erhitzen bildet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff harter Asphalt, etwa  $\frac{3}{4}$  vom Gewicht des Theers.

Ein Gemenge von 2 Thln. Schwefel mit 3 Thln. Steinkohlentheer (Schwefeltheer, Benzaspalt), hinreichend erhitzt, soll sich als Anstrich für Holz und Metalle eignen<sup>1)</sup>.

Der Steinkohlentheer wirkt im hohen Grade fäulnisswidrig; nach Calvert liegt die Ursache in der Carbonsäure; Demeaux und Corne haben ein Gemenge von 100 Thln. gebranntem Gyps mit 2 bis 4 Thln. Steinkohlentheer als Desinfectirpulver namentlich beim Verbinden von Wunden mit glücklichem Erfolg angewandt<sup>2)</sup>.

Man verwendet den Steinkohlentheer zum Anstrich von Eisen und anderen Metallen und auch von Holz. In neuester Zeit hat man vorgeschlagen, ein sehr wohlfeiles Leuchtgas herzustellen, indem man überhitzten Wasserdampf über Steinkohlentheer leitet. Bis jetzt war die Verwendung dieses Theers, der nur als Nebenproduct bei der Gasfabrikation gewonnen wird, unbedeutend, so dass man bei seinem geringen Preise ihn auch als Brennmaterial benutzte, theils für sich theils gemengt mit Steinkohlen. Zweckmässiger ist es wohl, durch Erhitzen Gas daraus darzustellen, das eine grössere Leuchtkraft hat als das gewöhnliche Steinkohlengas. In neuester Zeit haben die Destillationsproducte des Steinkohlentheers vielfache Verwendung gefunden, theils die flüchtigeren Oele (als Fleckwasser, Leuchtmaterial, zu Nitrobenzol u. s. w.), theils das Anilin (zur Darstellung von rothen und violetten Farben).

Eine künstliche schwarze Farbe hat man aus dem Theer erhalten durch Glühen eines innigen Gemenges von 2 Thln. Alaun, 20 Thln. Kalk und 16 Thln Theer; bei Abschluss der Luft erhitzt, bleibt eine schwarze oder braune Farbe zurück.

Das wichtigste Product der trockenen Destillation von Steinkohlen sind die Kohks oder Coaks (im Englischen *Coak*, daher auch im Französischen *Coke*). Die Gewinnung von Kohks ist entweder der Hauptzweck der Zersetzung von Steinkohlen, oder sie sind wenigstens ein sehr werthvolles und wichtiges Nebenproduct wie bei der Gasfabrikation. Die Ausbeute von Kohks ist, wie oben angegeben, abhängig von dem Gehalte der Kohle an Sauerstoff und an Asche, und etwas auch von der Schnelligkeit des Erhitzens; bei guten Kohlen kann man im Durchschnitt annehmen, dass 100 Gewichtstheile Steinkohlen etwa 60 bis 66 Proc. Kohks geben; die Untersuchung von 97 der gebräuchlichsten britischen Kohlensorten geben im Durchschnitt 64,5 Proc. Kohks. Das Volumen der letzteren im Vergleich zur Steinkohle ist sehr verschieden; bei den Sinter- und Sandkohlen ist das Volumen der Kohks bedeutend kleiner als das der Kohlen; bei den Backkohlen kann es dagegen ebenso gross oder selbst grösser sein; 100 Vol. bituminöser Backkohle können selbst bis über 150 Vol. Kohks geben.

Die Kohks enthalten Kohlenstoff, aber wie Holzkohlen immer auch etwas Wasserstoff und Sauerstoff nebst Spuren Stickstoff, und neben einen Theil des Schwefels alle Aschenbestandtheile, welche in den Kohlen enthalten waren; danach ist ihr Werth als Brennstoff sehr ver-

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. 1860, S. 1132. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLIX, p. 145; T. L, p. 279.



schieden. Die Zusammensetzung von Kohks geben nun folgende Beispiele:

Aus Steinkohle von:	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Wasser.
Hunwick (Baer) . . . . .	93,0	0,26	1,6	5,1	—
der Saar (Faisst) . . . . .	83,0	1,9	2,9	8,2	3,9
„ Ruhr (Faisst) . . . . .	82,9	0,9	3,0	9,3	3,8
Mons (Marsily) . . . . .	91,3	0,3	2,1	6,2	—
Stockheim (Stölzel) . . . . .	54,2	0,64	8,9	36,2	—
Stockton (Baer) . . . . .	93,0	0,2	7,3	0,7	—

Die Kohks haben vor den Steinkohlen den Vorzug, dass sie ohne Flamme und Russ, und ohne Entwicklung riechender Gase verbrennen. Das Verkohlen hat den Zweck, die Gase abzuscheiden, um ein ohne Flamme brennendes Brennmaterial zu erhalten, theils ist der Zweck auch, den Schwefel der Kohle wenigstens grösstentheils zu entfernen, da der Schwefelgehalt in manchen Fällen, z. B. bei dem Ausschmelzen von Metallen, nachtheilig sein kann, daher man das Verkohlen auch wohl als „Abschwefeln“ bezeichnet. Da die Kohlen aber durch blosses Erhitzen nicht allen Schwefel verlieren, so hat man versucht, denselben auf andere Weise auszutreiben; kommen die glühenden Kohks mit Wasserdampf in Berührung, so verwandelt dieser den Schwefel in Schwefelwasserstoff, zum Theil auch in schweflige Säure. Man nimmt das Verkohlen daher wohl auf feuchten Plätzen vor, oder man besprengt die glühenden Kohks mit Wasser. Barthelemy<sup>1)</sup> hat sogar einen besonderen Apparat construirt, in welchem Wasserdampf über die glühenden Kohks geleitet wird, um sie zu entschwefeln und gleichzeitig zu löschen. Scheerer<sup>2)</sup> hat gefunden, dass Kohks vor der Einwirkung von Wasserdämpfen 0,71 Proc. Schwefel, nach der Einwirkung nur 0,28 Proc. enthielten. Calvert<sup>3)</sup> sucht den Schwefel der Steinkohlen in eine bei der Hitze nicht zersetzbare Verbindung überzuführen und dadurch unschädlich zu machen, er setzt den Kohlen daher beim Verkohlen Kochsalz zu, wodurch sich Eisenchlorid und Schwefelnatrium bildet, welches letztere beim Ausschmelzen von Metallen unverändert in die Schlacken geht und daher nicht nachtheilig auf das Metall wirken kann.

Bleibtreu<sup>4)</sup> mischt, um den Schwefel zu binden, das Kohlenklein vor dem Verkohlen mit Kalk oder gemahlenem Kalkstein, dessen Menge sich nach der Menge des Schwefels richten muss, im Mittel etwa 9 Thle. Kohle auf 1 Thl. Kalkstein.

Man wendet zum Verkohlen nur Backkohlen an, da die Sinterkohlen zu dichte, die Sandkohlen zu wenig compacte und feste Kohks geben; man vermeidet, wenn man nur die Kohks gewinnen will, zu

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 294; Polyt. Centralbl. 1853, S. 570.

<sup>2)</sup> Polyt. Centralbl. 1854, S. 1273.

<sup>3)</sup> Compt. rend. T. XXXV, p. 433; Dingl. polyt. Journ., Bd. CXXVI, S. 112.

<sup>4)</sup> Polyt. Centralbl. 1858, S. 255; Chem. Centralbl. 1858, S. 137.

stark backende Kohlen, weil die Kohks sonst zu blasig und zu wenig fest werden. Man verkohlt die frisch geförderten Steinkohlen bald, weil sie nach längerem Liegen an der Luft nicht mehr so gut backende mürbe Kohks geben.

Bei der Fabrikation von Leuchtgas werden hauptsächlich wasserstoffreiche Backkohlen verwendet, welche in den eisernen oder thönerenen Retorten rasch erhitzt werden, man erhält dabei eine voluminöse lockere Kohle, welche noch merkbare Mengen Wasserstoff und Sauerstoff enthält, weil hier nicht so lange erhitzt werden darf, um einen zu grossen Aufwand an Brennstoff zu vermeiden, und um nicht ein zu schlechtes Leuchtgas zu erhalten. Viel dichter und kohlenstoffreicher als diese Gaskohks sind die in Meilern und Oefen dargestellten Kohks, welche deshalb bei gleichem Gewicht auch einen höheren Heitzwerth haben als jene, weshalb sie für Feuerungen vorgezogen werden. Zur Verkohlung in Meilern oder Oefen eignen sich am besten schwach backende Steinkohlen, die in der Wärme nicht zu weich werden, aber doch gut zusammenbacken, daher ziemlich dichte und schwere Kohks geben, die einmal entzündet gleichmässig fortbrennen und nachhaltende Hitze geben. Man wendet hauptsächlich kleine Kohlenstücke an, und selbst das Kohlenklein von Backkohlen, welches sich an den Gruben ansammelt, da es für sich nicht wohl als Brennmaterial zu gebrauchen ist, weil die kleineren Stücke zu dicht auf einander liegen und so den Zug verhindern, theils durch den Rost durchfallen und verloren gehen. Beim Verkohlen sind sie aber sehr wohl anwendbar, weil sie beim Erhitzen ja zusammenbacken. Man mengt zu den Backkohlen unter Umständen auch wohl noch etwas Sinter- oder Sandkohlen, Anthracit, im passenden Verhältniss zu; Tardieu nimmt  $\frac{1}{6}$  fette Kohle auf  $\frac{4}{5}$  Anthracit. Da die Asche der Steinkohlen vollständig in den Kohks bleibt, so ist es besonders wichtig, dass die hierzu bestimmten Kohlen nicht zu aschenreich sind und dass sie nicht Steine, Schiefer u. dergl. beigemengt enthalten. Das die Steinkohle begleitende Gestein bröckelt nun beim Brechen und Fördern der Kohlen leicht ab, und die Steine mengen sich dann gerade dem Kohlenklein bei. Dadurch wird nicht allein der Aschengehalt gesteigert, sondern beim Verbrennen der Kohks wird auch die Asche leicht verschlacken und die Schlacke Kohlenstücke einhüllen und bei den Rostfeuerungen die Roste leicht verstopfen; beim Ausschmelzen von Erzen können überdies die Aschenbestandtheile nachtheilig einwirken. Man hat daher in neuerer Zeit vielfach Apparate eingerichtet, um die specifisch leichteren Kohlen durch Schlämmen von dem schwereren Schwefelkies, von Schiefer, Kalkstein u. s. w. möglichst zu befreien, da die aus gereinigten Kohlen dargestellten Kohks werthvoller sind, weil sie weniger Asche hinterlassen, namentlich auch weniger Schwefel enthalten, und regelmässiger brennen, als die aus ungereinigtem Kohlenklein dargestellten. Viele Fabrikanten finden daher die Reinigung der Kohlen durch Waschen vortheilhaft, weil die Kohks daraus theurer bezahlt werden; aber auch viele Consumenten verlangen jetzt ausschliesslich solche gereinigte Kohks und lassen sich ein Maximum von Asche garantiren, z. B. 6 Procent.

Die Steinkohlen werden vor dem Waschen zuerst sortirt, indem man sie durch ein System von vier schräg übereinander stehenden Sieben von verschiedener Feinheit bringt; auf dem oberen Siebe bleiben die Steinkohlen zurück, auf den zwei folgenden Sieben bleiben grobe Koh-

lenstücke, welche durch Handscheidung von den beigemengten Schiefertheilen befreit werden können, durch das letzte Sieb fällt das unreine Kohlenklein. Dieses wird vor dem Waschen oft noch in einem mit feinen Löchern durchbohrten horizontal liegenden und um seine Achse drehbaren Cylinder gebracht; beim Drehen des Cylinders zerreibt sich der Schiefer zum Theil und fällt durch die Löcher<sup>1)</sup>.

Die Waschapparate sind in der Weise construirt, dass die Kohlen fortwährend durch Wasser aufgeführt werden, danach setzen sich dann die schwereren Theile, Schwefelkies, Schiefer und dergl. zuerst zu Boden, und darüber scheidet sich dann die reinere Kohle ab, weil sie später erst niederfällt. Andere Schlammapparate bestehen aus Gruben, in welche das fließende Wasser die Kohlen hineinreisst, wobei sich die fremden Substanzen wieder zuerst absetzen. Diese verschiedenen Waschapparate haben im Wesentlichen dieselbe Einrichtung wie die Setzheerde, Schlammheerde und ähnliche Apparate, wie sie zur nassen Aufbereitung von Metallerzen benutzt werden<sup>2)</sup>. Bessemer<sup>3)</sup> wendet Salzlösungen, von Chlorcalcium u. dergl. an, die eine solche Dichtigkeit haben, dass die Kohlen darin schwimmen, Kalkstein, Kies u. s. w. als schwerer darin zu Boden sinken.

Die gewaschenen Kohlen trocknen an der Luft schnell ab, worauf sie dann verkohlt werden. Die Verkohlung findet in gleicher Weise wie beim Holz in Meilern oder in Oefen statt.

Bei der Verkohlung von Steinkohlen in Meilern braucht der Luftzutritt nach dem Verkohlen nicht so sorgfältig abgeschlossen zu werden, wie bei den Holzkohlenmeilern, da die Kohks in der Luft nicht so leicht fortbrennen wie Holzkohlen. Man verkohlt daher anfangs auch bei ungehindertem Luftzutritt, und deckt erst zu, wenn die Kohks schon gebildet sind. Man verfährt dabei sehr wenig sorgfältig; man verkohlt das Steinkohlenklein an den Gruben selbst wohl in der Weise, dass man einige Kohlen anzündet, darauf einige Schaufeln frischer Kohle wirft, und wenn diese glühen, die Masse gleichförmig ausbreitet, und sobald die ganze Masse brennt, neue Kohlen aufbringt, und so fortfährt, bis man einen hinreichend grossen Haufen glühender Kohks hat, (etwa 4' Durchmesser und 3' Höhe). Die Kohlen werden dann mit feuchter Kohlenlösche zugedeckt; wenn der Haufen hinreichend abgekühlt ist, werden die Kohks gezogen und mit Wasser abgelöscht. Die Regulirung des Feuers richtet sich noch wesentlich nach der Art der Steinkohle; bei stark backender Kohle muss die Hitze langsam steigen, damit die Masse nicht zu porös wird; erst gegen Ende der Verkohlung wird daher stark erhitzt. Bei sinternden Kohlen soll dagegen sogleich stark erhitzt werden, und später schwächer, weil sonst die Kohks zu geringen Zusammenhang erhalten.

<sup>1)</sup> Vergl. auch de Marsily; Annal. des mines. (1850), T. XVII, p. 381; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVIII, S. 265; Polyt. Centralbl. 1851, S. 162.

<sup>2)</sup> De Francy u. Jarlot, Armeng. Gén. ind. Févr. 1858, p. 75; Polyt. Centralblatt 1858, S. 661. — Berard, Annal. des mines 1856; Polyt. Centralbl. 1857, S. 81, 145 u. 209. — Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 112; Bd. CLI, S. 19. — Meynier, Bull. de la soc. d'enc. Octb. 1856, p. 654; Polyt. Centralbl. 1852, S. 1303; 1857, S. 417. — Frölich, Bull. de la soc. Mulhouse 1854, Nro. 123; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 331. — Abbildungen s. auch Muspratt's Chem. in Anwend. auf Gewerbe v. Stohmann Bd. II, S. 688 bis 692 Fig. 486 bis 489. — <sup>3)</sup> Bessemer, Repert. of pat. Inv. April 1859, p. 301; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 286.

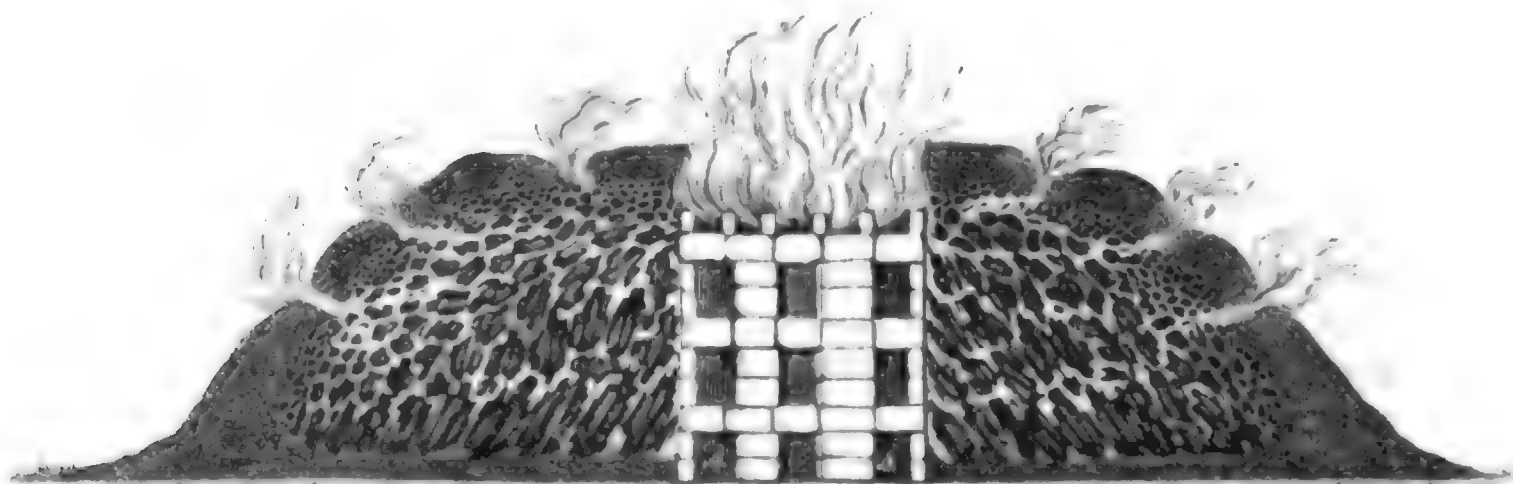


Die eigentlichen Meiler<sup>1)</sup> sind entweder rund, wie die gewöhnlichen Holzkohlenmeiler, oder sie haben die Form langer Haufen, sie werden so angelegt, dass man zu unterst grössere Stückkohle regelmässig aufstellt, um eine Feuergasse zu bilden, darüber dann verschiedene Schichten allmählig feinerer Kohlen schüttet, wobei durch Anbringung von Quandelstangen überall für den nöthigen Luftzug gesorgt wird.

Zur Entzündung der Meiler bringt man in die Feuergassen brennende Kohlen; man zündet die Meiler oft von aussen und oben an, was aber unzuweckmässig ist, weil hier die äusseren Steinkohlen verkohkt, vielleicht schon zum Theil verbrannt sind, wenn die inneren noch stark brennen; man zündet daher zweckmässiger von unten und der Mitte aus an, so dass die Verbrennung sich allmählig nach aussen und oben fortpflanzt, die entweichenden Dämpfe erschweren dann den freien Zutritt der Luft zu den glühenden Kohlen; sobald kein schwarzer Rauch mehr entweicht, sondern nur Gase die mit bläulich schwach leuchtender Flamme brennen, so wird der Meiler von unten anfangend allmählig bedeckt, worauf man ihn einige Tage stehen lässt, ehe die Kohlen gezogen und abgelöscht werden.

Da das Verkohlen immer an dem gleichen Orte in der Nähe der Gruben stattfindet, so hat man zuweilen eine feststehende Esse oder einen Luftcanal von feuerfesten Backsteinen in der Mitte des Verkohlungsraumes angelegt. Die Esse ist 3 bis 4 Fuss hoch, und etwa 3 Fuss weit, verjüngt sich etwas nach oben. Indem in regelmässigen Zwischenräumen einzelne Backsteine fortgelassen werden, erhält die Esse zahlreiche Oeffnungen, von denen aus die Kohlen entzündet werden, die aber auch als Zugöffnungen und Ableitungsröhren dienen. Die Kohlen werden rund um dieses Kamin regelmässig aufgeschichtet, und zwar zuerst gröbere, dann immer kleinere. Bei kleineren Kohlen sorgt man dafür dass unten Canäle bleiben, durch welche die äussere Luft eintreten und in die Esse gelangen kann; bei gröberen Stückkohlen ist das nicht nöthig, da überall hinreichend Zwischenräume bleiben (Fig. 32).

Fig. 32.



Der Meiler wird zuletzt mit Lösche oder Cinder bedeckt, die Wände dürfen deshalb nicht zu steil sein, damit die Decke hält. Der Meiler wird dann von der Mitte aus durch den Schornstein angezündet.

<sup>1)</sup> S. Knapp's Technolog. Bd. I, S. 46; Muspratt's Chem. in Anwend. auf Gewerbe v. Stohmann Bd. II, S. 665, Fig. 468.

Um den Fuss des Meilers herum werden in der Decke Oeffnungen angebracht zum Eintreten der Luft, und backen die Kohlen stark, so müssen die Oeffnungen von Zeit zu Zeit durchstossen werden, weil sich sonst die Canäle verstopfen und den Luftzutritt ganz abhalten würden. Wenn der Rauch nachlässt und die Glühbitze durch die Decke bemerkbar ist, werden die Oeffnungen verstopft und die Esse mit einer eisernen Platte geschlossen, um den Meiler abkühlen zu lassen.

Da die Stückkohlen für sich gut verkäuflich sind, so verwendet man hauptsächlich das Kohlenklein von Backkohlen zum Verkohlen, weil dieses für sich einen geringeren Werth hat als gröbere Kohle, beim Verkohlen aber durch Zusammenbacken grössere Kohks giebt, die dann denselben Werth haben, wie die von gröberen Kohlen. Um das Kohlenklein in Meilern verkohlen zu können, muss man Hülfsmittel anwenden, damit die Kohlen nicht auseinanderfallen und nicht zu dicht liegen, um den nöthigen Durchzug zu gestatten. Man bildet aus Brettern den äussern Umfang des Meilers bei runden Meilern wie bei langen Haufen, stampft nun eine Schicht Kohlenklein nach der andern in den Raum zwischen den Brettern (Fig. 33 u. 34); in bestimmten Entfernungen sind Quan-

Fig. 33.

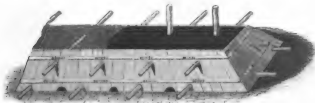
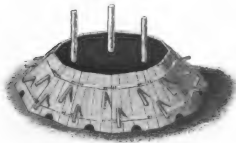


Fig. 34.



delstangen wie horizontale sowohl der Länge als auch der Breite nach gehende Pfähle angebracht; ein langer Pfahl am Boden der Längsachse nach geht durch den ganzen Meiler. Nachdem der ganze Raum zwischen den Brettern gefüllt ist, entfernt man die Quandelstangen, dann die horizontalen Pfähle und den langen Pfahl in der Achse, und zuletzt die Bretter; man hat nun einen massiven Kohlenblock, der mit vielen hohlen Canälen durchzogen ist; bei der Verkohlung in Haufen kann man durch Ansetzung der Bretter an einem Ende denselben leicht in einer Richtung verlängern, bis zu 50 bis 60 und noch mehr Fuss. Man zündet den Haufen durch den langen Canal am Boden an, und leitet die Verkohlung wie angegeben. Sobald die Kohks sich der

Gaare nähern, bedeckt man den Haufen nach und nach mit Cinders, um allmählig das Feuer zu ersticken, zu gleicher Zeit giesst man wohl Wasser in die Canäle, um das Entschwefeln zu befördern.

Zuweilen bringt man auch wohl steinerne Mauern an, um zwischen diesen die Kohlen einzustampfen, man muss hier natürlich auch Stangen anbringen, um horizontale und verticale Canäle zu haben.

Bei dieser Verkohlungsweise dürfen die Kohlen nicht zu stark backend sein, weil sie sonst durch Aufblähen die Canäle leicht verstopfen, in welchem Fall mit Hülfe eiserner Stangen der Luftzug hergestellt werden muss. Bei sehr stark backenden Kohlen werden die Kohks auch weniger dicht, man hat deshalb die Verkohlung zwischen den feststehenden mit Zügen durchkreuzten Mauern vorgenommen, mit einer beweglichen Vorderwand und unter einer Decke von Lehm. Durch den Druck, der hier bei der Verkohlung stattfindet, werden die Kohks dichter. In der angegebenen Weise sind die sogenannten Schaumburger<sup>1)</sup> Oefen construiert, die auch in anderen Gegenden angewandt werden; auch in Schlesien sind ähnliche Vorrichtungen gebräuchlich<sup>2)</sup>.

Man nimmt in neuer Zeit das Verkohlen der Steinkohlen sehr häufig in eigentlichen Oefen vor, weil hier die Leitung des Feuers leichter und ein zu starkes Verbrennen der Kohle eher zu vermeiden ist; die Ausbeute soll daher auch grösser sein als in Meilern. Man hat nun diesen Oefen sehr verschiedene Constructionen gegeben; theils entweichen die Gase und Dämpfe aus ihnen ganz unbenutzt; andere sind so dass man durch Abkühlung der Dämpfe den Theer verdichtet; die neueren Oefen endlich sind in der Weise eingerichtet, dass die brennbaren Gase und Dämpfe zum Erhitzen der Steinkohlen selbst verwandt werden<sup>3)</sup>.

Die einfachsten Kohksöfen wie sie namentlich in England in Gebrauch sind (Fig. 35 u. 36), bestehen aus vier an einander gekuppelten Oefen, wodurch an Mauerwerk gespart und die Wärme besser zusammengehalten wird. Jeder Ofen ist viereckig, oben gewölbt, etwa 10 Fuss breit auf 12 Fuss Tiefe und zwischen 3 bis 10 Fuss Höhe; der cubische Inhalt eines Ofens beträgt zwischen 500 und 2000 Cubikfuss. Die inneren Mauern, etwa 2 Fuss dick, sind aus feuerfesten Backsteinen, die äusseren sind dicker, aber, da sie nicht so heiss werden, aus gewöhnlichen guten Backsteinen. In dem Gewölbe des Ofens ist eine Oeffnung *a* zum Entweichen der Gase; die Thür *b* besteht entweder aus einer mit Löchern versehenen gusseisernen Platte, die sich in Charnieren bewegt, oder aus einem eisernen mit durchlöcherten Steinen ausgesetzten Kasten, der sich in einem eisernen Rahmen *c* bewegt und mit der Kette *d*, an

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 428.

<sup>2)</sup> Ebendas. Bd. CXXI, S. 97; Polyt. Centralbl. 1852, S. 625.

<sup>3)</sup> Rogers and Mackworth, London. Journ. of arts. Septb. 1857, p. 147; Polyt. Centralbl. 1857, S. 1428. — Newton, London. Journ. of arts. July 1852, p. 17; Polyt. Centralbl. 1852, S. 1132. — Jones, Repert. of pat. Inv. Septb. 1859, p. 179; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV S. 173. — Claridge and Roper, Repert. of pat. Inv. Novbr. 1858, p. 375; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 110. — Bluhme, Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1855, Nro 25 bis 29; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 419. — Pieczonka, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 195. — Kohksöfen an der Ruhr, Polyt. Centralbl. 1852, S. 235. — de Marsilly, Annal. des mines (1850), T. XVII, p. 189; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 264.

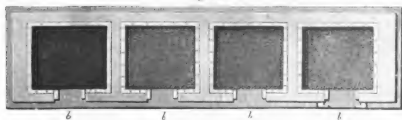


der ein Gegengewicht hängt, und dem Hebel *c* gehoben wird. Die Kohlen werden theils durch die Thür *b*, theils durch die Oeffnung *a*

Fig. 35.



Fig. 36.



in den angeheizten Ofen gebracht, so weit, dass sie bis zur Basis des Gewölbes reichen; sie entzünden sich in dem heissen Ofen schnell, die nöthige Luft tritt durch die Oeffnungen in der Thür, während die Dämpfe durch die Oeffnung *a* entweichen; der Zug wird regulirt durch Oeffnen oder Schliessen der Oeffnungen in der Thür *b* und durch eine eiserne Platte, mittelst der *a* mehr oder weniger geschlossen wird. Nach beendigter Verkohlung verstreicht man die Oeffnungen an der Thür *b*, lässt dann noch etwa 12 Stunden stehen, wo durch die Hitze der Ofenwandungen sich noch brennbare Gase entwickeln, die aus *a* entweichen. Danach werden die Oefen durch die Thür entleert, die Kohks, welche grosse zusammenhängende Massen bilden, zertheilt, und mit Wasser abgelöscht. Die noch glühenden Oefen werden sogleich wieder beschickt, wobei die Kohlenmassen sich nun sogleich von allen Seiten entzünden; man verfährt dann ganz wie das erste Mal.

Bei diesen und ähnlichen Oefen entweichen alle Gase und Dämpfe<sup>1)</sup> unbenutzt. In Schlesien hat man nun, um den Theer aufzufangen, einen Ofen (s. f. S. Fig. 37) in Anwendung gebracht von ähnlicher Construction, wie sie wohl bei Verkohlung von Holz und Torf benutzt sind. Es ist ein cylindrischer mit einer Haube überwölbter Ofen, von ganz verschiedener Grösse, gewöhnlich 8 bis 9 Fuss hoch auf 4 Fuss Durchmesser; er ist innen von Chamottesteinen, aussen von Ziegeln; die Kohlen werden am Boden des Ofens so gelegt, dass sie eine an der Thür *a* mündende Zündgasse bilden; darauf wird der Ofen durch die Seitenthür wie durch das Gewölbe mit Kohlen gefüllt, die Thüröffnung wird

<sup>1)</sup> Newton hat Vorrichtungen beschrieben, um das Ammoniak aus Kohksöfen zu gewinnen. London. Journ. Decbr. 1852, p. 413; Polyt. Centralbl. 1853, S. 175.

dann durch Ziegeln trocken zugesetzt und mit einer eisernen Platte geschlossen, deren Fugen mit Thon bestrichen werden. Die obere Oeff-

Fig. 37.



nung wird durch einen gusseisernen Deckel geschlossen. In den Seitenwänden und in der Sohle des Ofens sind eiserne mit Thonstöpseln verschliessbare Röhren angebracht, um die nöthige Luft einzuleiten, da man nicht von aussen heizt. Man entzündet die Kohlen von unten, und nachdem die Thür wie die obere Oeffnung luftdicht verschlossen sind, regulirt man den Luftzutritt durch die Röhren; zuerst tritt die Luft nur durch die untere Röhre ein, sobald man bemerkt, dass die Kohlen an der zweiten Röhre glühend werden, öffnet man diese und schliesst die untere, und rückt so allmähig nach oben fort, bis der ganze Ofeninhalt glühend ist. Es muss nur so viel Luft eintreten, dass die Kohlen dunkelroth glühen, aber nicht mit Flamme verbrennen. Die bei der Destillation sich bildenden Dämpfe entweichen durch das weite Rohr *h*, von wo sie in einen Condensationsapparat gehen, in dem sich der Theer verdichtet.

Von einer Kohle, die in Meilern 47 Proc. Kohls giebt, sollen in solchem Ofen 53 Proc. neben 20 Proc. Theer erhalten werden. Die gleichzeitige Gewinnung von Theer ist hier nun ohne grosse Bedeutung, da man, seit die Gasfabrikation auch in Deutschland allgemeiner geworden ist, bei dieser so viel Theer als Nebenproduct erhält, dass dieses Product bis jetzt keinen grossen Werth hat, weil es keine ausgedehnte Verwendung findet. Wenn dagegen der Steinkohlentheer in grosser Masse Verwendung finden würde zur Darstellung von Oelen, von sogenannten Anilinfarben, vielleicht von Leuchtgas (s. S. 254), so könnte es allerdings von Wichtigkeit sein, die beim Verkohlen sich bildenden Theerdämpfe durch Condensation zu gewinnen.

Die gewöhnlichen Kohlsöfen, bei denen der Rauch und die





Ebelmen<sup>1)</sup> berechnet, dass beim Verkohlen von 3 Cubikmeter Steinkohlen mit den entweichenden Gasen mehr als 788000000 Wärme-

Fig. 39.



Einheiten sich entwickeln, wovon  $\frac{2}{3}$  im freien Zustande entweichen,  $\frac{1}{3}$  durch Verbrennen der Gase entwickelt wird. Er untersuchte diese Gase, und zwar a. den etwa 2 Stunden nach Anfang der Verkohlung sich entwickelnden dicken Rauch, der zuweilen in Flamme ausbricht; b. die nach  $7\frac{1}{2}$  Stunden auftretenden mit hellrother Flamme verbrennenden Gase; und c. die nach 14 Stunden gegen Ende des Processes sich entwickelnden mit blasser Flamme brennenden Gase.

Die Gase enthalten in 100 Volumen:

	a.	b.	c.
Kohlensäure . . . .	10,1	9,6	13,0
Kohlenoxyd . . . .	4,2	3,9	2,2
Grubengas . . . .	1,4	1,7	0,4
Wasserstoff . . . .	6,3	3,7	1,1
Stickstoff . . . .	78,0	81,1	83,3

In Seraing liefern die Oefen, welche 18000 Kilogr. Kohks in 24 Stunden geben, hinreichend Gase zur Heizung eines Kessels für eine Maschine von 80 Pferdekraft.

Ebelmen schliesst aus seinen Versuchen, dass  $\frac{2}{3}$  des Wasserstoffs der Steinkohlen während des Verkohlens verbrennt. Der in dem Gase fortgehende Kohlenstoff betrug 23,7 Proc. vom Gewicht der Steinkohlen; und für 1 Thl. Steinkohlen traten 3,75 Thle. Luft in den Ofen.

Die verlorene Wärme von 7 881 600 Wärme-Einheiten entspricht der Wirkung von nahe 1000 Kilogr. guter Steinkohle, nach Versuchen reicht sie hin 146 Kilogr. Wasser pro Stunde in Dampf von 2,76 Atmosphären Spannung zu verwandeln.

<sup>1)</sup> Annal. des mines. [4.] T. XIX, p. 134; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 350; Polyt. Centralbl. 1851, S. 940.

The first step in the design process is to define the problem. This involves identifying the requirements and constraints of the system. The next step is to develop a conceptual design, which is a high-level description of the system's architecture. This is followed by a detailed design, which specifies the components and their interconnections. The final step is to build and test the system, ensuring that it meets the requirements and constraints.



The design process is an iterative one, and it is often necessary to go back and forth between the different steps. For example, you may need to refine your conceptual design as you learn more about the system's requirements. The goal is to create a system that is both functional and efficient.

Ofens, circuliren in *c*, gehen von da nach der Hinterwand und nach der unteren Seitenwand in den Zügen *d*, und erwärmen diese ehe sie in die Esse gehen.

Pauwels, Ingenieur in der Dubochet'schen Gasfabrik in Paris, construirte einen eigenthümlichen, nach Letzterem benannten Verkohlungs-Ofen, der aus zwei flachen über einander liegenden Theilen mit stetig geneigter Curve besteht, die durch Thüren ganz von einander getrennt sind. Der obere Theil ist der eigentliche Destillationsofen, die hier entweichenden Gase werden unter den Ofen hingeleitet und hier durch zugeleitete Luft möglichst vollständig verbrannt, wodurch die zur Verkohlung nöthige Hitze hervorgebracht wird. Nach beendigter Verkohlung fallen die Kohks in den unteren Theil des Ofens, den Kühllofen, um von hier nach dem Erkalten entleert zu werden. Diese Dubochet'schen Oefen <sup>1)</sup> sind der Construction wegen kostspielig; in der Nähe von Duttweiler bei Saarbrücken in der Kohksfabrik der Madame de Wendel sind 100 solcher Oefen seit mehreren Jahren im Gange; jeder Ofen hat 2000 Thlr. gekostet und liefert täglich 30 Ctr. Kohks aus 50 Ctr. Steinkohlen.

In neuester Zeit haben die Gebrüder Appolt bei Saarbrücken eigenthümliche Kohksöfen construiert, bei welchen die Steinkohlen in möglichst dicht verschlossenen Oefen verkohkt werden, indem die entweichenden Gase als einziges Brennmaterial dienen. Ein solcher Ofen besteht aus einer Menge kleiner Oefen, um eine grosse Erhitzungsfläche zu erhalten und eine schnelle Erwärmung der Steinkohlen zu bewirken. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, dass im Ofen senkrechte doppelte Scheidewände angebracht sind; in dem dadurch gebildeten hohlen Raum verbrennen die Gase und bewirken so eine möglichst gleichmässige Erhitzung der Steinkohlen. Eigenthümlich an diesem Ofen ist auch, dass die Gase aus dem unteren Theile des VerkohlungsOfens ausströmen müssen, wodurch eine gleichmässigere und mehr constante Hitze desselben erreicht wird. Dann ist die Aussenfläche des Ofens möglichst klein im Verhältniss zu der zu erzielenden Kohksmenge. Man soll in einem solchen Ofen 300 Ctn. Steinkohlen in 24 Stunden verkohken; Kohle, welche in den gewöhnlichen Kohksöfen 55 Proc., und in verbesserten Kohksöfen 60 bis 62 Proc. Kohks giebt, soll in dem Appolt'schen Ofen 67 bis 68 Proc. liefern; Steinkohlen von der Ruhr sollen 77 bis 78 Proc., Fettkohlen aus Belgien sogar über 80 Proc. Kohks liefern <sup>2)</sup>.

Die in den Meilern wie in den Oefen erhaltenen Kohks sind ungleich dichter als die bei der Gasfabrikation erhaltenen Gaskohks; sie sind stängelig, weiss, selbst silberweiss bis grau, oft metallisch glänzend. Sie sind schwerer entzündbar als die Gaskohks, verbrennen aber mit intensiver Wärmeentwicklung.

Künstliche Steinkohlenziegel (*Briquettes*). Das bei den Stein-

<sup>1)</sup> Die Abbildung und Beschreibung findet sich in Armengaud *Génie ind.* und daraus: *Polyt. Centralbl.* 1857, S. 425 u. in *Dingl. polyt. Journ.* Bd. XCXLII, S. 414.

<sup>2)</sup> Die nähere Beschreibung mit Abbildungen s. Armengaud's *Génie industr.* Juin. 1856, p. 296; *Dingl. polyt. Journ.* Bd. CXLI, S. 350; *Polyt. Centralbl.* 1856, S. 669 u. 1194. — Noch andere, namentlich belgische Verkohlungsöfen sind von Bluhme beschrieben: *Berg- u. Hüttenm. Ztg.* 1855, Nro. 26 bis 29; *Polyt. Centralbl.* 1858, S. 1505.



kohlengruben sich immer in grosser Menge ansammelnde Kohlenklein (Brockenkohle, Kohlengruss) wird, wie erwähnt, zur Darstellung von Kohks benutzt, seine Quantität ist aber oft zu gross, um hierzu verbraucht werden zu können. Da das Kohlenklein für sich nur geringen Werth hat, hat man sich vielfach bemüht, aus demselben durch Zusatz passender Substanzen formbare Massen darzustellen, um so die Kohle in grösseren Stücken zu erhalten, so wie man sie bei Rostfeuerungen braucht.

Am einfachsten ist es, das Kohlenklein mit Lehmwasser vermischt tüchtig durchzuarbeiten, das Gemenge in Formen zu streichen und so Ziegel zu bilden, die nach dem Trocknen an der Luft zum Brennen fertig sind. Das Beimengen von Thon ist wegen des dadurch vermehrten Aschengehaltes nicht sehr zweckmässig, man hat daher nach solchen Substanzen als Bindemittel gesucht, welche selbst brennbar sind. Weschniakoff wendete bei seinem Carbolein wohlfeile Fette an (s. 2te Aufl. Bd. II, 2, S. 404). In neuester Zeit wendet man hauptsächlich Steinkohlentheer oder Steinkohlenpech an, und comprimirt das heisse Gemenge von Kohle und Theer, um eine beim Erkalten feste Masse zu erhalten. Es sind in England und Frankreich zahlreiche Patente auf verschiedene Methoden und Apparate für diesen Zweck genommen. Es genügt, hier einige solche Methoden zu beschreiben.

Die Gesellschaft der Steinkohlengruben von Blanz y<sup>1)</sup> in Frankreich stellt solche künstliche Steinkohlen oder Kohlenziegel (*Péras* genannt) dar, indem gewaschenes Steinkohlenklein zuerst auf 200° C. etwa erhitzt, und dann mit der nöthigen Menge (7 bis 8 Proc.) Steinkohlentheer sorgfältig gemengt wird; das heisse Gemenge wird darauf in gusseiserne Formen von 0,32 Meter Länge, 0,16 Meter Breite und gleicher Tiefe gebracht, wo sie unter einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 20000 Kilogr. zusammengepresst werden; die Kohlenstücke werden dann sogleich aus der Form, die einen losen Boden hat, gestossen. Es sind regelmässige quadratische Stücke, sehr fest, so dass sie nicht so leicht zerbrechen wie die meiste natürliche Stückkohle. Wegen der regelmässigen Form lassen sich diese Kohlen besser magaziniren als Stückkohle, so dass  $\frac{1}{5}$  an Raum gespart wird, weshalb sie sich besonders zur Verproviantirung auf Dampfschiffen eignen, da sie überdies weniger Bruch und Staub geben. Beim Verbrauch werden sie zerschlagen, und geben dann eckige Bruchstücke, die sich leicht entzünden, und weil sie nicht zu dicht liegen, auf dem Rost gut verbrennen. Es wird angegeben, dass sie bei gleichem Gewicht mehr Hitze geben als Steinkohlen; der Unterschied kann nicht gross sein, wenn die Kohlen gleich trocken sind.

Sehr zweckmässig verwendet man zum Verbinden der Kohle statt des Steinkohlentheers selbst den beim Abdestilliren desselben bleibenden pechartigen Rückstand (s. S. 253).

Kurtz, Cropper u. Comp. in Liverpool<sup>2)</sup> erhitzen das trockene Kohlenklein zuerst auf 175° C., und mengen dies dann heiss mit dem pechartigen Rückstand; die Masse wird heiss gut durchgeknetet, und dann sogleich in Formen gebracht, und mittelst Walzen comprimirt.

<sup>1)</sup> Payen's Gewerbschem. bearb. v. Fehling. Stuttgart 1850, S. 726.

<sup>2)</sup> London Journ. of arts. Oct. 1842, p. 195; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVI, S. 867.

Wylam<sup>1)</sup> mengt 4 Thle. Kohlenklein heiss mit 1 Thl. Pech und formt die heisse Masse unter starkem Druck.

Bei Benutzung von Backkohlen kann man auch ohne Zusatz eines Bindemittels durch Erhitzen und Pressen aus dem Kohlenklein ganze Stücke erhalten.

Bessemer<sup>2)</sup> wendet gut backende Staubkohlen an, erhitzt diese in einer Retorte möglichst gleichzeitig und stark, und bringt sie dann unter eine starke Presse.

Warlich verwandelt die in der Hitze zusammengepressten Kohlen durch Verkohlen im verschlossenen Raum in Kohks, wobei er die Nebenproducte auffängt.

Coffne<sup>3)</sup> verwandelt den Abfall von Kohks in ein feines Pulver, und presst nach Zusatz von etwas Steinkohlentheer das Gemenge unter einem mächtigen Dampfhammer in einer dreitheiligen gusseisernen Form zu einem sechseitigen Prisma von 5 Zoll Seite und 3 Fuss Länge zusammen. Das Pulver wird in der Form mittelst eines Dampfhammers auf etwa  $\frac{1}{4}$  seines ursprünglichen Volumens zusammengepresst. Nach dem Pressen werden die geformten Kohlen in der Darrkammer getrocknet; sie sind so dicht, dass 1 Cubikfuss über 100 Pfd. wiegt, das ist eine grössere Dichtigkeit als die natürlichen Steinkohlen sie haben<sup>4)</sup>.

Wir geben zum Schluss noch eine tabellarische Zusammenstellung über die procentische Zusammensetzung der Steinkohlen.

Fundort und Namen der Kohlen.	Sp. Gew.	Kohlenst.	Wasserst.	Stickst.	Sauerst.	Schwefel.	Asche.	Kohks.
<b>Englische Kohlen.</b>								
Hunwick Kohle von Stockton . . . . .	—	86,8	5,9	—	1,6	—	5,1	—
Newcastle Backkohle . . . . .	1,27	81,4	5,8	2,0	7,9	0,7	2,0	66,7
Wigan Cannelkohle . . . . .	1,27	80,1	5,5	2,1	8,1	1,5	2,7	60,8
Kohle von St. Helens . . . . .	1,28	75,8	5,2	1,9	11,9	0,9	5,1	65,5
Anthracit von Wales . . . . .	1,39	90,4	3,3	0,8	3,0	0,9	1,6	92,1
Splintkohle, Glasgow . . . . .	1,31	82,1	6,4	—	10,4	—	1,1	—
Cannelkohle, Wigan . . . . .	1,32	82,9	5,6	—	8,2	—	2,5	—
Parrotkohle, Edinburgh . . . . .	1,32	67,0	5,4	—	12,6	—	14,6	—
Cherrykohle, Newcastle . . . . .	1,26	84,0	5,0	—	8,8	—	1,7	—
„ Glasgow . . . . .	1,28	80,6	5,4	—	12,4	—	1,4	—
Backkohle, Newcastle . . . . .	1,28	87,1	5,2	—	6,0	—	1,4	—
„ Durham . . . . .	1,27	82,7	5,1	—	9,5	—	2,5	—

<sup>1)</sup> Repert. of Pat. Invent. March 1844, p. 146; Dingl. polyt. Journ. Bd. XCII, S. 335. — <sup>2)</sup> Repert. of Pat. Invent. Novbr. 1850, p. 297; Dingl. pol. Journ. Bd. CXX, S. 409. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 100.

<sup>4)</sup> In Bezug auf sonstige Vorschläge zur Darstellung von künstlicher Steinkohle s. Rees, Repert. of Pat. Invent. 1851 Octbr. p. 287; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXII, S. 184; Polyt. Centralbl. 1852, S. 738. — Middleton, London. Journ. of arts 1845 Novbr., p. 249; Dingler's polyt. Journ. Bd. IC, S. 254. — Dehaynin und Hamoir, Armeng. Gén. ind. Juill. 1854, p. 49; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 285; Polyt. Centralbl. 1854, S. 1382. — Eward, Bull. de la soc. d'encour Juill. 1859, p. 410; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 386. — Kingsford, Armeng. Gén. ind. Fevr. 1857, p. 96; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 81. Vergl. ferner Dingler's polyt. Journ. Bd. CLI, S. 107, und Muspratt, Chemie in Anwendung auf Gewerbe von Stohmann Bd. II, S. 693 u. folg.

Fundort und Namen der Kohlen.	Sp. Gew.	Kohlenst.	Wasserst.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Schwefel.	Asche.	Kokhs.
<b>Wylam Banks Newcastle.</b>								
Splintkohle . . . . .	1,30	74,0	6,1	—	5,1	—	13,9	—
<b>Aus Newcastle.</b>								
Andrew's House, Tanfield . . . . .	1,26	85,6	5,3	1,3	4,4	1,3	2,1	65,1
Haswell Wallsend . . . . .	1,28	83,5	6,7	1,4	8,2	0,06	0,2	62,7
Newcastle Hartley . . . . .	1,29	81,8	5,5	1,3	2,6	1,7	7,1	64,6
West Hartley Main . . . . .	1,26	81,8	5,3	1,7	7,5	1,1	2,5	59,2
Carr's Hartley . . . . .	1,25	79,8	5,1	1,2	7,8	0,8	5,2	60,6
Broomhill . . . . .	1,25	81,7	6,2	1,8	4,4	2,8	3,0	59,2
Durchschnitt von 18 Proben . . . . .	1,25	82,1	5,3	1,3	5,7	1,2	3,8	60,7
<b>Aus Lancashire.</b>								
Haydock Little Delf . . . . .	1,26	79,7	5,1	0,5	10,6	0,5	3,4	58,1
Balcarres Arley . . . . .	1,26	83,5	5,2	1,0	5,9	1,0	3,3	62,9
Moss Hall, Pemberton . . . . .	1,26	75,5	4,8	2,0	8,0	3,0	6,6	55,7
King " " . . . . .	1,30	73,6	5,3	1,7	9,0	1,6	8,7	62,4
Bushy Park Mine . . . . .	1,28	77,7	5,2	1,3	9,0	1,0	5,7	56,7
Camel, Wigan . . . . .	1,23	79,2	6,1	1,2	7,2	1,4	4,9	60,3
Durchschnitt von 28 Proben . . . . .	1,27	77,9	5,3	1,3	9,5	1,4	4,9	60,2
<b>Aus Derbyshire.</b>								
Earl Fitzwilliam's Park Gate . . . . .	1,31	80,1	4,9	2,1	9,9	1,1	1,8	61,7
Sturcly . . . . .	1,27	79,8	4,8	1,2	10,9	0,7	2,4	57,8
Durchschnitt von 7 Proben . . . . .	1,29	79,7	4,9	1,4	10,3	1,0	2,6	59,3
<b>Aus Wales.</b>								
Aberaman Merthyr . . . . .	1,30	90,9	4,3	1,2	0,9	1,2	1,4	85,0
Duffryn . . . . .	1,32	88,3	4,6	1,4	0,6	1,8	3,2	84,3
Graigola . . . . .	1,30	84,9	3,8	0,4	7,2	0,5	3,2	85,5
Old-Castle Fiery Vein . . . . .	1,29	87,7	4,8	1,3	3,4	0,1	2,6	79,8
Rock-Vawr . . . . .	1,29	78,0	4,3	0,6	8,6	1,0	7,5	62,5
Pontypool . . . . .	1,32	80,7	5,6	1,3	4,4	2,4	5,5	64,8
Durchschnitt von 36 Proben . . . . .	1,31	83,8	4,7	1,0	4,1	1,4	4,9	72,6
<b>Aus Schottland.</b>								
Wallsend Elgin . . . . .	1,20	76,1	5,2	1,4	5,0	1,5	10,7	58,5
Wellwood . . . . .	1,27	87,3	6,3	1,5	6,3	1,6	2,9	59,1
Fordel Splint . . . . .	1,23	79,6	5,5	1,1	8,3	1,5	4,0	52,0
Dalkeith Jewel, Flötz . . . . .	1,27	74,5	5,1	0,1	15,5	0,3	4,4	49,8
Ewlove . . . . .	1,27	81,0	4,9	1,1	8,2	1,4	3,4	54,5
Durchschnitt von 8 Proben . . . . .	1,26	78,5	5,6	1,0	9,7	1,1	4,0	54,2
<b>Anthracitkohle von Glasgow.</b>								
Faserige Kohle . . . . .	—	83,0	3,3	0,7	6,8	—	6,1	—
Körnige Kohle . . . . .	—	72,7	2,3	—	5,8	—	19,1	—
Faserige Kohle von Ayrshire . . . . .	—	73,4	2,9	—	8,3	—	15,4	—
" " Fifehire . . . . .	—	74,7	2,7	—	7,6	—	14,8	—
Anthracit von Calton Hill (Edinburgh) . . . . .	—	91,2	2,9	0,6	1,4	2,9	1,0	—
<b>Aussereuropäische Kohlen.</b>								
Vandiemensland, Südenap . . . . .	—	63,4	2,9	1,3	1,0	1,0	30,4	—
" Douglas Fluss . . . . .	—	70,4	4,2	1,1	9,3	0,7	14,4	—
" Schonten Insel . . . . .	—	64,0	3,5	0,9	3,4	0,8	27,1	—
Sydney . . . . .	—	82,4	5,3	1,2	8,3	0,7	2,0	—
Borneo . . . . .	1,28	64,5	4,7	0,8	20,7	1,4	7,7	—
Formosa Insel . . . . .	1,24	78,2	5,7	0,6	10,9	0,5	8,9	—
Chili, Concepcion-Bay . . . . .	1,29	70,5	5,7	0,9	13,2	2,0	7,5	—
" Port Famine . . . . .	—	64,2	5,3	0,5	22,7	1,0	6,2	—
" Coleurra-Bay . . . . .	—	78,3	5,5	1,1	8,3	1,0	5,7	—
Patagonia Sandy-Bay . . . . .	—	62,2	5,0	0,6	17,5	1,1	13,4	—



Fundort und Namen der Kohlen.	Sp. Gew.	Kohlenst.	Wasserst.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Schwefel.	Asche.	Kohls.	Wasser.
<b>Preussische Kohlen.</b>									
a. Wettiner Revier.									
Lübejüner Grube, Oberflötz . . . . .	—	81,9	3,7	—	3,6	—	10,8	—	—
Wettiner Grube, Oberflötz . . . . .	—	77,5	5,1	—	5,3	—	12,0	—	—
b. Waldenburger Revier.									
Segen-Gottes Grube, älteres Flötz . . .	—	82,0	5,2	—	10,2	—	2,5	—	—
Gräfl. Hochberg Gruben, zweites Flötz	—	70,9	5,6	—	14,3	—	9,1	—	—
Glückhül-Grube, zweites Flötz . . . .	—	80,8	5,1	—	9,5	—	4,6	—	—
c. Oberschlesisches Revier.									
Eugenien's Glück Grube . . . . .	—	73,2	4,9	—	19,1	—	2,7	—	—
Königsgrube, Gerhard-Flötz . . . . .	—	79,5	4,8	—	12,9	—	2,6	—	—
Louisen Grube, Oberflötz . . . . .	—	70,0	4,9	—	14,8	—	10,1	—	—
Fausta Grube, Fausta-Flötz . . . . .	—	77,2	4,5	—	13,3	—	4,8	—	—
Königin Louisen Grube, Heinitz-Flötz	—	73,9	4,8	2,5	15,1	—	3,6	—	—
d. Saarbrücker Revier.									
Gerhard Grube, Beust Flötz . . . . .	—	72,4	4,4	—	15,0	—	8,1	—	—
Heinitz Grube, Blücher Flötz . . . . .	—	80,5	5,0	—	11,9	—	2,5	—	—
Duttweiler Grube, Natzmer Flötz . . .	—	83,6	5,1	0,6	9,0	—	1,5	—	—
e. Inde Revier bei Eschweiler.									
James Grube, Flötz Grosskohl . . . .	—	89,5	4,2	—	4,0	—	2,2	—	—
Centrum Grube, Flötz „ . . . . .	—	83,7	4,0	1,2	7,0	—	4,0	—	—
f. Worms Revier bei Aachen.									
Neulauerweg Grube, Flötz Furth . . .	—	88,6	4,1	—	4,4	—	2,9	—	—
Alte Grube, Flötz Grosslangenberg . .	—	90,4	4,0	—	4,1	—	1,4	—	—
g. Bergamtsrevier Essen.									
Zeche Sälzer u. Neumark, Flötz Rütt- gersbank . . . . .	—	85,6	4,6	1,7	5,9	—	2,1	—	—
Zeche Hundsnocken, Flötz Hitzberg . .	—	88,2	3,8	—	3,7	—	4,2	—	—
h. Bergamtsrevier Bochum.									
Zeche Engelsburg, Flötz Stennsmann's- bank . . . . .	—	85,9	4,5	1,5	4,8	—	3,2	—	—
Zeche Präsident, Flötz Präsident . . .	—	79,7	4,6	0,8	11,5	—	3,2	—	—
Zeche Louise, Tiefbau, Flötz Nro 8 . .	—	78,1	5,0	—	12,9	—	4,0	—	—
i. Bergamtsrevier Ibbenbüren.									
Zeche Schafberg, Flötz Alexander . . .	—	82,0	4,1	—	4,5	—	9,3	—	—
Zeche Glücksburg, Flötz Flottwel . . .	—	77,2	4,0	—	8,1	—	10,6	—	—
Zeche Laura bei Minden . . . . .	—	74,8	4,3	—	8,8	—	12,1	—	—
<b>Steinkohlen aus Sachsen.</b>									
Zwickau, Russkohle von Bürgerschacht	—	82,1	5,3	0,6	10,4	0,3	1,1	—	8,0
„ Pechkohle von Auroraschacht	—	73,8	4,7	0,6	14,1	0,5	6,2	—	6,0
Zwickauer Kohlen, Oberhohndorf . . .	—	76,0	5,0	0,2	10,0	1,5	2,8	—	4,5
„ „ Planitz . . . . .	—	77,3	4,2	0,2	9,3	0,5	4,0	—	4,8
„ „ Zwickau . . . . .	—	72,2	4,8	0,2	12,3	1,8	2,4	—	6,3
„ „ Niederwürschnitz	—	71,6	4,3	0,2	10,8	1,5	4,5	—	7,5
<b>Kohle des Plauenschen Grundes.</b>									
von Hänichen . . . . .	—	68,2	3,7	0,5	11,0	1,1	12,0	—	4,2
von Potschappel . . . . .	—	64,4	3,3	0,2	14,5	0,8	14,0	—	3,3
von den Königl. Werken . . . . .	—	65,4	4,2	0,1	11,0	1,3	14,6	—	4,3
„ „ „ . . . . .	—	56,5	3,8	0,1	10,8	3,1	23,4	—	4,9
<b>Culmkohle</b>									
von Betheladorf . . . . .	—	54,1	3,7	0,2	10,9	2,2	27,6	—	3,2
von Ebersdorf . . . . .	—	40,5	2,7	0,1	12,1	0,7	41,7	—	3,7

Fundort und Namen der Kohlen.	Sp. Gew.	Kohlenst.	Wasserst.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Schwefel.	Asche.	Kohls.	Wasser.
<b>Italiänische Steinkohlen.</b>									
Magere Kohle von Monte Massi . .	—	62,0	5,0	0,9	17,8	—	14,2	57,0	—
Fette Kohle von Monte Bomboli . .	—	76,5	4,8	0,9	13,0	—	4,7	61,0	—
Steinkohlen a. Sardinien, Canton Goneza	—	60,0	4,7	—	29,4	—	5,8	44,0	—
<b>Belgische Kohlen.</b>									
Levant du flénu) . . . . .	—	82,9	5,2	—	10,1	—	1,7	66,3	—
Escoufiaux . . } Mons . . . . .	—	85,1	5,4	—	7,2	—	2,1	72,3	—
Bellevue . . . . .	—	86,4	4,4	—	6,0	—	3,1	79,9	—
Mariemont . . . . .	—	87,4	4,6	—	5,7	—	2,3	89,4	—
Trien kaisin . . } Charleroi . . . . .	—	86,4	4,6	—	5,3	—	3,5	83,8	—
Sars les Moulins) . . . . .	—	88,7	4,2	—	5,2	—	1,8	85,3	—
<b>Französische Kohlen.</b>									
Bonne part., Toussaint Flötz (Valen- .	—	90,5	3,6	—	2,7	—	3,1	92,9	—
Napoleon-Perier Flötz . . (ciennes	—	84,8	5,5	—	6,8	—	2,8	66,8	—
Bully . . } Pas de Calais . . . . .	—	83,3	5,8	—	7,8	—	3,0	64,0	—
Courrières) . . . . .	—	82,7	4,1	—	4,8	—	8,6	86,4	—
Alais, Dep. du Gard . . . . .	1,32	88,5	4,8	—	5,1	—	1,4	—	—
Corbeire, Rive de Gier . . . . .	1,31	87,1	4,9	—	5,0	—	2,9	—	—
Flenû von Mont . . . . .	1,27	84,0	5,2	—	8,6	—	2,1	—	—
Rive d. G. Cimetière, bourrue . . .	1,28	81,4	5,2	—	9,8	—	3,6	—	—
Epinac . . . . .	1,35	86,5	5,1	—	11,8	—	2,5	—	—
Commentry, Dep. l'Allier . . . . .	1,32	83,0	5,2	—	12,5	—	0,2	—	—
Blanzay . . . . .	1,36	76,0	5,2	—	16,4	—	2,3	—	—
Anthracitkohle, Lamure, Dep de l'Isère	1,36	89,0	1,6	—	4,6	—	4,5	—	—
Céral, Dep. Aveyron . . . . .	1,29	74,8	4,7	—	9,6	—	11,8	—	—
<b>Ungarische Kohlen.</b>									
<b>Baranyaner Comit</b>									
Fette Backkohlen von der Barbaragrube	1,38	83,7	4,9	—	11,2	—	11,4	77,8	—
bei Szabols . . . . .									
Fette Backkohlen von der Michaelis-	1,29	88,7	5,0	—	6,2	—	2,9	76,8	—
grube bei Vassas . . . . .									
<b>Kraosoër Comit (Banat).</b>									
Sinterkohlen aus der Grube von Purkari	1,32	85,3	5,0	—	9,6	—	1,6	73,1	—
Sinterkohlen aus der Merkurgrube .	1,28	84,5	4,9	—	10,5	—	2,6	68,2	—
Sinterkohlen aus der Simon- und St.									
Antongrube . . . . .	1,42	82,5	4,3	—	13,1	—	10,5	76,3	—
Sandkohlen aus der Heil. Dreifaltig-									
keitsgrube . . . . .	1,39	83,8	4,3	—	11,8	0,4	8,2	78,1	3,2
Sandkohlen aus der Emiliagrube . .	1,36	78,4	3,9	—	17,7	0,7	1,5	70,6	7,3

Bischoff giebt folgende Zusammenstellung über die elementare Znsammen-  
setzung von Steinkohlen aus der älteren Steinkohlenformation.

I. 9 Steinkohlen aus Oberschlesien, Saarbrücken, Essen, Werden, Eschweiler,  
nach Karsten.

II. 8 Steinkohlen von Newcastle, Glasgow, Edinburgh und South-Hetton,  
nach Th. Richardson.

III. 16 Steinkohlen von Alais, Rive-de-Gier, Mons, Lavaysse, Epinac, Commen-  
try, Blanzay, Newcastle und Lancashire, nach Regnault.

IV. 6 Steinkohlen aus dem Plauenschen Grunde bei Dresden, nach Köttig.

V. 3 Steinkohlen von Newcastle, von Taylor.

VI. 4 Steinkohlen von Newcastle, St. Helens, Staffordshire und Oregon, nach  
Vaux.

## 272 Steinkohlencamphor. — Steinkohlentheercamphor.

- VII. 12 Steinkohlen aus Schlesien, nach Baer.  
 VIII. 9 Steinkohlen aus Westphalen, nach Baer.  
 IX. 2 Steinkohlen von Monte Massi in Toskana, nach Bunsen.  
 X. 2 Russische Steinkohlen von Krassnokut und von den Ufern der Oka, nach Woskressensky.  
 XI. 5 Russische Kohlen von Solikamsk, Charkow, Thernolessnaja, Selenia und Grigorjew, nach Woskressensky.  
 XII. Eine grosse Reihe Nord-Amerikanischer Steinkohlen, nach Johnson:  
     a. von Maryland und Pensylvanien,  
     b. von Virginien.  
 XIII. 18 Steinkohlen von Newcastle, von Playfair.  
 XIV. 28 Steinkohlen aus Lancashire, von „  
 XV. 8 Proben aus Schottland, von Playfair.  
 XVI. 7 „ „ Derbyshire, „ „  
 XVII. 36 Steinkohlen aus Wales, von „

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Sauerstoff.		Asche.	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
I.	96,6	74,8	5,5	0,4	21,1	3,0	2,9	0,5
II.	89,2	79,1	7,2	5,3	14,5	5,5	14,6	1,1
III.	90,6	83,1	5,9	4,9	11,8	4,4	5,3	0,2
IV.	81,8	79,1	6,2	5,7	15,1	12,2	27,0	7,5
V.	87,9	81,0	6,5	5,8	12,8	4,5	16,9	1,4
VI.	83,1	79,4	6,0	5,3	14,9	10,2	35,5	1,0
VII.	84,7	74,2	5,6	4,8	20,3	13,3	10,1	2,7
VIII.	90,4	81,3	5,3	4,5	13,0	5,0	14,1	3,2
IX.	77,2	76,0	5,5	5,1	18,5	17,7	4,1	3,2
X.	73,1	64,5	5,1	4,7	30,8	21,7	6,5	2,4
XI.	79,3	67,9	6,1	3,6	26,0	15,5	26,0	2,7
XII. a.	76,7	68,4	—	—	—	—	14,0	7,0
XII. b.	68,0	53,0	—	—	—	—	14,0	8,0
XIII.	86,8	78,1	6,7	4,5	12,1	3,6	9,1	0,2
XIV.	83,9	68,7	6,2	3,9	21,3	6,4	14,3	1,0
XV.	88,5	74,5	6,5	4,8	15,6	3,0	10,7	1,2
XVI.	81,9	77,5	5,6	4,6	12,8	9,8	4,6	1,2
XVII.	91,4	71,1	6,3	3,4	18,8	2,0	14 7	1,2

Fe.

Als Mittel von 128 Analysen von Kohle aus der älteren Formation berechnet Bischoff nach Abzug von Asche und Feuchtigkeit:

82,3 Kohlenstoff

5,5 Wasserstoff

12,2 Sauerstoff

Danach kommen auf 100 Atome Kohlenstoff nahe 40 Aeq. Wasserstoff und gegen 11 Aeq. Sauerstoff.

Steinkohlencamphor s. Steinkohlentheercamphor.

Steinkohlengas s. Gasbeleuchtung Bd. III, S. 340 und unter Steinkohlen oben S. 249.

Steinkohlenöl, Steinkohlentheeröl, s. unter Steinkohlen S. 251.

Steinkohlentheer s. unter Steinkohlen S. 250.

Steinkohlentheercamphor sind die verschiedenen aus den Steinkohlen zu erhaltenden starren flüchtigen Körper genannt, namentlich das Naphtalin (s. Bd. V. S. 429).



**Steinkreide** wird im Gegensatz zur geschlämten Kreide die natürlich vorkommende Kreide genannt, welche oft durch kieselige und andere Beimengungen weniger zum Gebrauche geeignet ist, als die durch Schlämmen gereinigte. K.

**Steinmannit**, ein bei Przibram in Böhmen vorgekommenes Mineral, in traubigen und nierenförmigen Gestalten mit drusiger Oberfläche und mit kleinen Krystallen O, wurde von Zippe <sup>1)</sup> als eigene Species aufgestellt, welche Schwefelblei und Schwefelantimon enthalten sollte. Dieses Mineral ist jedoch nur Schwefelblei und durch zufällige Beimengungen verunreinigt, also eine Abänderung des Galenit, wie solches von Kenngott <sup>2)</sup>, Reuss und Schwarz <sup>3)</sup> nachgewiesen wurde. K.

**Steinmark**, *Lithomarge*, *Argile Lithomarge*, ist die feste Varietät des Kaolin und wurde neben der erdigen oder zerreiblichen Varietät, der sogenannten Porcellanerde, als eigene Species aufgestellt. Dieser feste Kaolin, welcher derb, eingesprengt, als Ueberzug, in Pseudomorphosen vorkommt, hat ebenen flachmuschligen bis erdigen Bruch, ist weiss, grau oder zufällig roth, gelb, braun, grün, blau gefärbt, einfarbig und bunt, matt, nur durch Anfühlen oder im Strich glänzend, undurchsichtig, hat die Härte = 2,5 und darunter, fühlt sich fettig an und hängt meist stark, oft gar nicht an der Zunge. Im Wasser bleibt es unverändert, vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, wird von Salz- oder Salpetersäure wenig angegriffen, von Schwefelsäure vollständig zersetzt. Nach zahlreichen Analysen entspricht es in der Zusammensetzung dem Kaolin, ist aber häufig durch Beimengungen verunreinigt, weshalb man für dasselbe die Formel  $\text{HO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{SiO}_3$  oder  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_3 + 6 \text{HO}$  oder andere aufgestellt findet. K.

**Steinöl**<sup>4)</sup>, Syn. Bergbalsam, Bergnaphta, Bergöl, Erdöl, Quirinusöl, *Petroleum*, *Bitumen candidum*, *Bitumine liquide*, *Naphte*.

<sup>1)</sup> Verhandl. d. Gesellsch. d. vaterl. Mus. in Böhmen 1833, S. 39.

<sup>2)</sup> Dessen Uebers. d. Resul. min. Forsch. 1855, S. 109; 1856 u. 1857, S. 177.

<sup>3)</sup> Kopp u. Will's Jahresber. 1858, S. 682.

<sup>4)</sup> Anthon, Repert. T. LIV, p. 77. — Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 308. — Böttger, Repert. T. LXV, p. 138. — Bolley, Schweiz. Gewerbebl. März 1853, Vierteljahrschr. f. Pharm. Bd. II, S. 418. — Boussingault, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 261; Bd. XXXV, S. 354. — Buchner, Repert. T. IX, p. 290. — Bussenius, Beiträge zur Kenntniss der liquiden Kohlenwasserstoffe. Inauguraldiss. Göttingen, 1858; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 151. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. L, p. 237. — Eisenstück, Ueber die flüssigen Kohlenwasserstoffe des Erdöls von Sehnde. Inauguraldiss. Göttingen 1859; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 151, 169. — Gregory, Journ. f. prakt. Chem. Bd. IV, S. 1. — Guyot, Journ. d. chim. médicale T. XXII, p. 487. — Herrmann, Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 368. — Hess, Pogg. Annal. Bd. XXXVII, S. 417. — Kobell, Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 305. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIV, p. 321. — Malcolm, Hallesche Zeitschrift f. d. ges. Naturw. Bd. XII, Hft. 7 u. 8, S. 186. — Martinovich, Crell's chem. Annal. 1791, Bd. I, S. 32. — Mojon, Annal. de chim. T. XLV, p. 171. — Pebal, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 19. — Pelletier und Walter, Journ. de pharm. T. XXVI, p. 549; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 93. — Petzholdt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 339. — Pleischl, Baumgart. Zeitschr. Bd. II, S. 346. — Reichenbach, Schweigg. Journ. Bd. LIX, S. 19. — Saussure, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IV, p. 314, T. VI, p. 308; Biblioth. universelle 1832, S. 160; Pogg. Annal. Bd. XXV, S. 374. — Schweigger, Schweigg. Journ. Bd. LIX,

Das Steinöl, welches in fast allen Ländern der Erde vorkommt, ist ein Product der Zersetzung organischer Substanzen im Innern der Erde. Es findet sich in den jüngsten Erdformationen, häufig in der Nähe von Kohlenflötzen. Es entquillt entweder freiwillig für sich oder mit Wasser zusammen dem Boden, oder man befördert sein Hervortreten an den geeigneten Orten durch Abteufen von Brunnen, in welchen es sich dann auf der Oberfläche des Wassers abscheidet.

In grössester Menge findet es sich im birmanischen Reiche, wo es in der Umgegend der Stadt Rainanghang allein mehr als 500 Steinölbrunnen giebt. In bedeutender Menge soll es jetzt in Westpennsylvanien erhalten werden (3000 bis 13000 Liter täglich. Schwarz<sup>1)</sup>).

Im District Baku am Caspischen Meere bilden die der Erde entströmenden angezündeten Steinöldämpfe die sogenannten heiligen Feuer. Ausserdem findet man es noch bei Tegernsee in Bayern und in anderen Gegenden Deutschlands, in der Schweiz bei Neufchatel; in Amiano bei Parma, in Frankreich im Departement l'Ain, zu Rangoon in Ava, in Galizien, Ungarn, Schottland, England u. s. w.

Woher das Steinöl eigentlich stammt, wie es entsteht, sind nicht befriedigend gelöste Fragen. Am meisten war die Ansicht verbreitet, welche seine Entstehung unterirdischen Verkohlungs- oder Verbrennungsvorgängen von Steinkohlenlagern zuschrieb. Dieser Ansicht trat jedoch Reichenbach mit gewichtigen Gründen entgegen, indem er nachwies, dass man niemals bei Erdbränden in Steinkohlengruben Steinöl entstehen sehe, noch dieses durch Verkohlung von Steinkohlen erhalten werden könne. Er hatte nun beim Destilliren von Steinkohlen mit Wasser ein Oel erhalten, welches einerseits völlig dieselben Eigenschaften wie das Steinöl von Amiano zeigte, andererseits eine so ausserordentliche Aehnlichkeit mit Terpentinöl hatte, dass er zum Schlusse kam, das Steinöl sei das Terpentinöl der Pinien der Vorwelt. Es war, nach ihm, fertig gebildet in den Steinkohlen enthalten, dieselben konnten sich demnach niemals in einer höheren Temperatur befunden haben und die Steinölquellen waren schwache Destillationen grosser Steinkohlenlager durch die allgemeine unterirdische Erdwärme. Paraffin und Eupion, jene beiden Körper welche Reichenbach sonst bei der Destillation aller pflanzlichen Stoffe immer erhalten hatte, wurden von ihm im Steinöl nicht vorgefunden, und diese Thatsache lieferte ihm eine neue Stütze für die Annahme, dass das Steinöl kein Product eines unterirdischen Verkohlungs- oder Verbrennungsprocesses sei. Mit der Entdeckung des Paraffin und Eupion im Steinöl von Rangoon, durch Gregory und Christison, waren die Reichenbach'schen Schlüsse nicht mehr für alle Fälle anwendbar, und Gregory betrachtete das Steinöl wieder als ein Erzeugniss der trockenen Destillation. Kobell, der ebenfalls das Steinöl, wenigstens das paraffinhaltige, als ein Erzeugniss der trockenen Destillation ansah, nahm an, dass die das Material liefernden Kohlen alles Bitumen verloren haben müssten, weshalb die

S. 29. — Serullas, Annal. de chim. et de phys. T. XXV, S. 313. — Thomson, Schweigg. Journ. Bd. XXIX, S. 374. — Torosiewicz, Repert. T. LV, p. 15; T. LXI, p. 398. — Uelsmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 279. — Unverdorben, Schweigg. Journ. Bd. LVII, S. 243. — Ure, Schweigg. Journ. Bd. XXXIX, S. 335. — Warren de la Rue und Müller, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 300. — Winterl, Crell's chem. Annal. 1788, Bd. I. S. 493.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 400.

gewöhnlichen Steinkohlen als bitumenhaltig nicht die Residuen dieses Processes seien, vielleicht aber der Anthracit, bei welchem nicht nur das gänzliche Fehlen des Bitumens sowie die Abwesenheit aller organischen Textur, sondern auch sein häufiges Vorkommen in vulcanischen Gebilden zu dem Schlusse berechtige, dass er sich in einer hohen Temperatur befunden habe.

Was nun die Eigenschaften des Steinöls betrifft, so lässt sich Allgemeines darüber nur wenig angeben. Die Consistenz desselben schwankt zwischen dünnflüssig bis butterartig, die Farbe zwischen wasserklar bis beinahe schwarz und das specifische Gewicht ist ebenfalls sehr verschieden. Wegen dieser Verschiedenheiten sind wir genöthigt, hier kurz die Resultate der vorzüglichsten Untersuchungen des Steinöls von verschiedenen Fundorten mitzutheilen und daran das Weitere über Löslichkeitsverhältnisse, Zersetzungen und Anwendung desselben anzureihen.

1. Ungarisches schwarzes zähes Bergöl, zwischen Peklenicza und Moslowina vorkommend. Untersucht von Winterl 1788. Es fließt mit einer Quelle aus einem Felsen und soll am Ursprung farblos sein. Es ergab bei der Destillation eine farblose und eine gelbe Flüssigkeit und eine bernsteinfarbene butterartige Masse. Auch enthielt es Borsäure.

2. Galizisches Steinöl, unweit Kalusch in einem Thal vorkommend. Untersucht von Martinovich (1791). Dunkelbraun, an der Luft unveränderlich, von unangenehm durchdringendem Geruch; specif. Gewicht 0,943. Ergab bei der Destillation zuerst Wasser und eine brennbare Gasart, dann durchsichtiges orangefarbenes Oel von 0,811 specif. Gewicht (wohl das eigentliche Petroleum), dann wurde ein dunkelgelbes durchdringend riechendes Oel von 0,867 und zuletzt ein dickes dunkelgelbes, dem unveränderten Bergöl ähnliches Product von 0,961 erhalten. Zurückblieb blauglänzende Kohle. Das Oel setzte nach 40 Tagen Krystalle von Borsäure ab.

3. Steinöl von Amiano. Untersucht von Saussure (1817 und 1832) und von Pelletier und Walter (1840). Nach Saussure hat das Oel ein specif. Gewicht von 0,836, liefert bei gelinder Wärme destillirt ein farbloses reinstes Oel von 0,753 specif. Gewicht bei 16° C., welches constant bei 89° C. siedet. Er hielt die Naphta von Amiano für identisch mit dem aus der Naphta von Gabian und aus dem Departement Ain erhaltenen Oel.

Pelletier und Walter fanden das Oel bernsteingelb dünnflüssig, von starkem doch angenehmem Geruch, von 0,84 specif. Gewicht, aus 84,67 Kohlenstoff und 13,17 Wasserstoff bestehend. Es fängt bei 125° C. an zu sieden, kocht erst vollständig bei 130° C. Die Temperatur bleibt jedoch nicht lange auf diesem Punkte, sie steigt rasch, und bei 270° C. sind  $\frac{2}{3}$  des Ganzen übergegangen. Das Destillat ist gelblich und wenig ölig, bis 300° C. geht noch flüssiges aber dickeres und mehr gefärbtes Oel über, höher als 300° C. erhält man zuerst ein beim Erkalten gallertartig erstarrendes Product und dann eine butterartige paraffinhaltende Masse. Zurückblieb eine metallglänzende Kohle.

Durch wiederholte Rectification des zwischen 130° und 270° C. übergegangenen Oels erhält man die reine Naphta,  $C_{14}H_{13}$ . Sie beträgt  $\frac{1}{2}$  des Oels. Man kann dieselbe einfacher durch Destillation von vorher mit Schwefelsäure behandeltem Oel erhalten. Sie ist wasserhell und dünnflüssig; siedet, wenn durch fractionirte Destillation erhal-



ten, bei  $83^{\circ}$  bis  $88^{\circ}\text{C.}$ ; Dampfdichte 3,3. Das mit Schwefelsäure behandelte Oel hatte den Siedepunkt  $= 90^{\circ}\text{C.}$ , Dampfdichte 3,42. Bei der Fractionirung des letzteren Oeles erhält man besonders noch bei  $115^{\circ}$  und  $190^{\circ}\text{C.}$  siedende Producte; was über  $270^{\circ}\text{C.}$  erhalten wird, zeigt keinen constanten Siedepunkt mehr. Das Product, welches bei  $115^{\circ}\text{C.}$  siedet, nennen Pelletier und Walter Naphten,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ . Es unterscheidet sich von der Naphta durch grössere Dichte, es ist ölig und weniger flüchtig. Chlor, Brom und Jod wirken zwar ein, jedoch weniger heftig als auf die Naphta. Dampfdichte 4,0. Als dritten Bestandtheil des Steinöls fanden sie das Naphtol,  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ , der bei  $190^{\circ}\text{C.}$  siedende Theil desselben. Es verhält sich gegen Chlor, Brom und Jod ähnlich wie die vorigen. Dampfdichte 5,3.

Steinöl von Tegernsee in Bayern. Quirinusöl. Untersucht von Buchner (1820), von Kobell (1836). Die Quelle ist seit 1430 bekannt und liefert jährlich etwa 42 Liter Oel. Dieses ist bei niedriger Temperatur dickflüssig, bei  $16^{\circ}\text{C.}$  dünnflüssig; bei auffallendem Lichte bräunlich, bei durchfallendem olivengrün. Es riecht ziemlich stark durchdringend balsamisch, schmeckt wenig; specif. Gewicht bei  $20,5^{\circ}\text{C.}$ , 0,835. Brennt mit stark russender, heller Flamme. Buchner hatte es zusammengesetzt gefunden aus wahrer Naphta, Bergfett (wohl Paraffin) und röthlichbraunem Erdharz. Nach Kobell besteht es aus Bergnaphta, einem flüchtigen Oel, welches schon bei  $-5^{\circ}\text{C.}$  ein Stearopten ausscheidet und bei Behandlung mit Schwefelsäure und Salpeter Quellsatzsäure liefert, aus einer harzigen Materie und Paraffin.

Persische Naphta. Untersucht von Thomson (1820), Unverdorben (1829), Blanchet und Sell (1833), Gregory (1835), Warren de la Rue und Müller (1857).

Es ist, nach Thomson, farblos, specif. Gewicht 0,735, siedet bei  $160^{\circ}\text{C.}$ , färbt sich dabei dunkler und der Siedepunkt steigt auf  $178^{\circ}\text{C.}$  Unverdorben hat aus demselben durch Destillation mit Wasser mehrere Oele erhalten. Das zuerst übergehende  $\frac{1}{6}$  war farblos, Siedepunkt  $95,7^{\circ}\text{C.}$ ; die zweite Portion, etwa die Hälfte des Oels, hatte bis auf den Siedepunkt ( $112,05$ ), die Eigenschaften des ersten. Der bei  $310^{\circ}\text{C.}$  überdestillirende Rest war gelblich, zurückblieb eine bituminöse Kohle. Unverdorben betrachtete es hiernach bestehend aus mehreren ätherischen Oelen, die etwas Weniges einer Art Stearin und Olein, ein Harz und einen indifferenten braunen Körper enthalten. Blanchet und Sell erhielten ebenfalls durch Destillation des Oels mit Wasser Oele von verschiedenem Siedepunkt und haben besonders vier unterschieden. 1. Eine geringe Menge eines farblosen, aromatisch riechenden Oels von 0,749 specif. Gewicht bei  $15^{\circ}$  und  $94^{\circ}\text{C.}$  Siedepunkt. 2. Ein die Hälfte des ganzen Oels ausmachendes farbloses geruchloses bei  $138^{\circ}\text{C.}$  siedendes Destillat. 3. Wenig eines farblosen aromatisch riechenden bei  $187^{\circ}\text{C.}$  siedenden Oels. 4. Gelbliches bei  $220^{\circ}\text{C.}$  siedendes Oel wird durch Destillation über Aetzkalk ziemlich entfärbt und siedet dann bei  $215^{\circ}\text{C.}$ , specif. Gewicht 0,849.

Gregory untersuchte die Naphta von Rangoon. Dieselbe hat bei gewöhnlicher Temperatur eine butterartige Consistenz, ist dunkelbraun mit einem Stich ins Grünliche. Bei  $40^{\circ}\text{C.}$  ist sie ölig, specif. Gewicht 0,880. Riecht nicht unangenehm, blumenartig und zugleich nach Rauch. Bei der gebrochenen Destillation erhielt Gregory drei verschiedene Portionen, von denen die erste dünnflüssiger blasse gelb

und klar von angenehm blumenartigem Geruch als das Steinöl selbst war und Eupion hielt. Die zweite Portion war ebenfalls blassgelb und klar aber dickflüssig, unangenehm schwach rauchartig riechend und in der Kälte Paraffinflitter ausscheidend. Der dritte Theil war blassgelb und erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur. Er enthielt zum grössten Theil Paraffin. (Untersuchung von Warren de la Rue und Müller (s. S. 279).

**Bechelbronner Steinöl.** Untersucht von Boussingault (1836). Bei der Destillation des zu Bechelbronn vorkommenden bituminösen Sandes erhielt Boussingault ein ölartiges flüchtiges Princip, welches er für den wesentlichen Bestandtheil des Steinöls hält und Petrolen nennt. Dies ist schwach gelb, wenig schmeckend, specif. Gewicht 0,891 bei 21°C., bleibt noch bei — 12°C. flüssig, siedet bei 280°C. Wenig in Weingeist, leicht löslich in Aether. Das klebrige Bitumen von Bechelbronn giebt bei 230°C. ein dem Petrolen identisches Oel. Ein flüssiges Bitumen aus der Umgegend von Hatten (Unterrhein) fand Boussingault dunkelbraun, angenehm dem Petrolen ähnlich riechend.

**Niebylower und Truskawicer Steinöl.** Untersucht von Torosiewicz 1836. Ersteres Oel ist bei gewöhnlicher Temperatur extractartig, von gelbbrauner ins Grüne spielender Farbe, bei 61°C. bildet es eine ölige Flüssigkeit. Es riecht schwach, angenehm gewürzhaft und schmeckt wie ein fettes Oel. Specif. Gewicht 0,960. Das Truskawicer Oel ist ein dünner dem vorigen an Farbe ähnlicher Syrup; specif. Gewicht 0,890. Es riecht nach dem Behandeln mit Schwefelsäure angenehm blumenartig; siedet bei 274°C. und wird roth. Bei der wiederholten Destillation mit Schwefelsäure und etwas Salpeter erhält man nach dem Waschen mit Kali eine wasserhelle Flüssigkeit, angenehm blumenartig riechend, fast geschmacklos; specif. Gewicht, 0,722 bei 15°C., Siedepunkt 110°C. Diese wird weder durch Säuren noch durch Alkalien verändert, und Torosiewicz vermuthet, sie sei Eupion.

Ein an demselben Ort mit Mineralwasser zugleich zu Tage tretendes Steinöl konnte durch neun wiederholte Destillationen nicht unter 0,720 specif. Gewicht erhalten werden. Es riecht angenehm, ist sehr flüchtig und entzündlich, mit weisser russender Flamme brennend, siedet bei 90°C. Hält kein Eupion und Paraffin.

**Steinöl von Baku.** Untersucht von Hess (1836), hat ein specif. Gewicht von 0,835 und siedet bei 140°C. Durch wiederholte Destillation liess sich daraus kein Oel von constantem Siedepunkt erhalten. Das dabei resultirende Destillat war dünnflüssig, roch nach dem Schütteln mit Vitriolöl angenehm gewürzhaft, fängt bei 80°C. an zu kochen, siedet erst völlig bei 130°C. In Baku über Wasser destillirtes Steinöl roch nach Terpentinöl, hatte 0,8 specif. Gewicht und 110°C. Siedepunkt.

**Ostindisches Erdöl.** Untersucht von Vohl. Bei 12°C. von weicher Butterconsistenz, erscheint geschmolzen bei durchfallendem Lichte brann, bei auffallendem gelblich grün. Riecht unbedeutend. Das rohe Oel enthielt nahe an 10 Proc. Verunreinigung. Bei der Destillation des Oels bildete sich eine kleine Menge brennbarer Gase, hauptsächlich ölbildendes Gas und Schwefelwasserstoff. Nach dem Reinigen des rohen Destillats erhielt Vohl: Photogen 40,705, Gas- oder Schmieröl 40,999, Paraffin 6,078, Asphalt 4,600, Verlust 7,618.

Wir haben hier nur von den besser untersuchten Oelen gesprochen,

ausserdem ist noch auf mehrere andere aufmerksam gemacht worden. Es gehören hierher auch wohl die Oele, welche Saussure durch Destillation der asphalthaltigen Kalksteine von Travers erhielt, wie auch das von Laurent untersuchte brenzliche Oel aus bituminösem Schiefer, in welchem er ein bei 120° bis 122° C. siedendes Oel von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_{18}H_{18}$  und vielleicht Eupion nachwies.

Analysen von Steinöl.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Siedepunkt.	
Steinöl von Amiano	87,21	12,79		Saussure
	85,65	13,31		
	85,30	13,40	100° bis 115°	Pelletier und Walther
	84,50	13,40	115° „ 120°	
	84,58	13,17	125°	
	85,80	13,30	120° bis 130°	
	85,50	13,40	140° „ 150°	
Persisches Steinöl	82,20	14,80	160° „ 178°	Thomson
	85,71	14,29	—	Herrmann
	85,92	12,12	—	Dumas
	82,08	12,31	—	Ure
	83,88	14,29	—	Blanchet und Sell
	86,43	14,17	—	
	85,83	12,80	—	Fownes
Bechelbronner Steinöl, klebriges Bitumen.	88,30	12,50	230°	Boussignault
Aus bituminösem Sand.	88,50	11,50	280°	
Hattener Oel.	88,70	12,60		
Oel von Baku	79,82 bis 81,82	13,50 bis 13,20	erstes Dessillat von rohem Steinöl; in Baku über Wasser destillirt; gereinigt durch Schütteln mit Salpetersäure, dann mit Kalilauge und mit Vi- triolöl.	Hess
	84,20	14,27		
	85,85	14,51		

Nach den bis jetzt mitgetheilten analytischen Resultaten kann man annehmen, das Steinöl bestehe aus Kohlenwasserstoffen der verschiedenen Reihen. So finden wir in den von Boussingault untersuchten Oelen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_nH_n - 2$ , und die Zusammensetzung des bei 230° C. siedenden Kohlenwasserstoff des Bechelbronner Bitumens, wie die des Steinöls von Hatten, kann durch die Formel  $C_{16}H_{16}$  ausgedrückt werden, dem bei 280° C. siedenden Oel aus dem Bechelbronner bituminösen Sand, im Handel unter dem Namen Petrolen vorkommend, würde die Formel  $C_{18}H_{18}$  zukommen. Die von Blanchet und Sell wie auch die von Pelletier und Walter erhaltenen Oele, würden den Reihen  $C_nH_n$  und  $C_nH_n - 2$  zugezählt werden müssen.

Dumas betrachtet die natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe



für identisch mit den künstlich durch Compression des aus Oel erzeugten Leuchtgases erhaltenen.

In den letzten Jahren ist das Steinöl zur genauern Ermittlung seiner Zusammensetzung erneuten Untersuchungen unterworfen, deren Hauptresultate wir hier im Zusammenhange wiedergeben.

Warren de la Rue und Müller haben (1857) die Naphta von Burmah oder den Rangoontheer untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur hatte er die Consistenz des Gänsefettes, meist grünlich braun gefärbt, von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruch. Er enthält 96 Proc. theils feste theils flüssige flüchtige Bestandtheile. Mit Wasserdampf destillirt, gingen bei 100°C. 11 Proc. flüssiger Körper über, bei 110° bis 145°C. 10 Proc., die fast frei von festen Substanzen waren, die über 145°C. erhaltenen Destillate setzen in Kältemischungen feste Bestandtheile ab, von denen die Naphta 10 bis 11 Proc. enthält. Dies gereinigte feste Product besteht aus einer farblosen Materie, welche sich durch fractionirte Krystallisation in mindestens zwei Verbindungen scheidet, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden und gleiche Zusammensetzung  $C_n H_n$  oder  $C_n H_n + 1$  zu haben scheinen. Die flüssigen Bestandtheile von den festen befreit, geben kein Product von constantem Siedepunkt. Durch Behandeln derselben mit concentrirter Schwefelsäure erhält man gepaarte Schwefelsäuren, mit concentrirter Salpetersäure Nitroverbindungen, mit Salpeterschwefelsäure Di- und Trinitroproducte. Der grösste Theil der Destillationsproducte bleibt indessen bei Einwirkung dieser Säuren unverändert. Die Nitroverbindungen sind flüssig aus den Kohlenwasserstoffen unter 200°C., harzähnlich aus denen von höherem Siedepunkt. Es wurden erhalten Nitrobenzol, Dinitrotoluol, Trinitroxylol, Sulfocumolsäure und andere nicht näher untersuchte Körper. Durch Reduction der Nitroverbindung erhielten Warren de la Rue und Müller viel Anilin, ferner Toluidin und einige neue Basen, darunter eine in schönen Nadeln und gefärbt wie Alizarin. Die durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angreifbaren Kohlenwasserstoffe haben die wahrscheinliche Formel  $C_n H_n + 1$ . Substitutionsproducte mit Chlor und Jod daraus zu gewinnen, gelang nur theilweise. Brom scheidet die Kohlenwasserstoffe in zwei verschiedene Körper, ebenso rauchende Schwefelsäure. Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt bisweilen das Ganze, andere Male zersetzt sie sich unter Freiwerden von schwefliger Säure. Durch monatelanges Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandeln sich die durch Säuren nicht angreifbaren Kohlenwasserstoffe in ein Gemisch verschiedener Säuren, namentlich in Bernsteinsäure und andere Säuren der Reihe  $C_n H_n - 2 O_8$  (doch keine Oxalsäure), und sehr geringe Mengen der Säuren  $C_n H_n O_4$ . Das rohe Destillat der Naphta giebt bei derselben Behandlung einige aromatische Säuren aus der Benzolreihe und deren Isomeren, aber verschieden von allen bekannten.

Bussenius, Eisenstuck und Uelsmann haben (1858, 1859 und 1860) das Erdöl von Sehnde bei Hannover einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Das rohe Oel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich dünnflüssiges grünlichbraunes unangenehm riechendes mit stark russender Flamme brennendes Liquidum, in welchem neben mehreren flüssigen Verbindungen Paraffin in ziemlich bedeutender Menge enthalten ist. Bussenius hatte angenommen, das durch Destillation mit Wasserdämpfen aus dem rohen Erdöl erhaltene Steinöl

bestehe bis zum Siedepunkt  $140^{\circ}\text{C.}$  aus einem Gemenge polymerer Kohlenwasserstoffe nach der Formel  $\text{C}_n\text{H}_n$  zusammengesetzt und von ihm Petrolen genannt (nicht zu verwechseln mit dem Petrolen Bous-singault's).

Eisenstuck betrachtet die von Bussenius untersuchten Kohlenwasserstoffe als ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{n+2}$  und Kohlenwasserstoffen von bedeutend geringerem Wasserstoffgehalt, und zwar in solchem Verhältniss gemischt, dass deren Zusammensetzung zufällig der Formel  $\text{C}_n\text{H}_n$  entsprach. Er nahm anfangs an, das Sehdler Erdöl bestehe hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{n+2}$ . Es stimmen mit dieser Formel, ohne es jedoch bestimmt zu entscheiden, die ermittelten Dampfdichten und die dargestellten Chlorsubstitute der Destillate, wobei man allerdings nicht ausser Acht lassen darf, dass es sich um die Untersuchung von Gemengen handelte, und dass keine Destillation ganz ohne alle Zersetzung ausführbar war. Ausser diesen Kohlenwasserstoffen fand Eisenstuck noch andere, wahrscheinlich nach der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{n-6}$ , resp.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ , die unter bekannten Verhältnissen Nitroproducte bilden. Die Identität mit der Reihe an Kohlenstoff- und Wasserstoffverbindungen, deren entsprechende Glieder das Xylol und Cumol sein würden, ist nicht entschieden, da die Kohlenwasserstoffe nicht isolirbar waren, eine Abtheilung aus der Nitroverbindung aber nicht statthaft war. Nach einer späteren Mittheilung hielt er es für wahrscheinlicher die Kohlenwasserstoffe des Steinöls besässen die allgemeine Formel  $\text{C}_n\text{H}_n$  und er nahm die Anwesenheit von Hexylen  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ , Oenanthylen  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ , Caprylen  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$  und Nonylen  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$  für erwiesen an. Nach den Untersuchungen von Uelsmann, angestellt mit den von Eisenstuck dargestellten Producten des Steinöls, besteht dasselbe aus Kohlenwasserstoffen der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{n+2}$ . — Chlor und Phosphorsuperchlorid üben gleiche Einwirkung darauf aus und die dabei entstehenden Verbindungen haben die Formeln  $\text{C}_n\text{H}_{n+2}\text{Cl}$ ,  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+1}\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_n\text{H}_n\text{Cl}_2$ . Natrium bildet aus den beiden ersten Chlorsubstituten Kohlenwasserstoffe von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_n$ . Bei der Einwirkung von weingeistigem Kali wurden theils sauerstofffreie theils sauerstoffhaltende Verbindungen erhalten.

Bussenius hatte durch Behandlung der Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt zwischen  $90^{\circ}$  und  $140^{\circ}\text{C.}$  liegt, mit Salpeterschwefelsäure eine krystallisirende Nitroverbindung erhalten, welche er Trinitropetroleen (Trinitropetrol, nach Bussenius und Eisenstuck) nennt und mit der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_7(\text{NO}_4)_3$  bezeichnet. Bei dieser Zersetzung war jedesmal ein gelbes penetrant nach ranzigem Fett riechendes widrig schmeckendes Oel aufgetreten, welches seinem äusseren Verhalten nach ebenfalls eine Nitroverbindung zu sein scheint, und Bussenius glaubt, dass die über  $140^{\circ}\text{C.}$  siedenden Kohlenwasserstoffe hauptsächlich jenes Oel liefern. Das Trinitropetroleen ist, nach Bussenius, weiss krystallinisch sublimirt bei  $165^{\circ}\text{C.}$ , schmilzt bei  $175^{\circ}\text{C.}$  und erstarrt wieder bei  $70^{\circ}\text{C.}$  strahlig krystallinisch. Es löst sich wenig in kochendem Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether und Benzin, mehr in kochendem absoluten Alkohol. Diese Nitroverbindung ist, nach Eisenstuck, als ein Gemenge zu betrachten, welches der Hauptsache nach aus den Verbindungen  $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{12}$  besteht. Dieselben sind durch die Verschiedenheit der aus ihnen erhaltenen Aminbasen unterschieden.

Durch Reduction des Trinitropetroleen mittelst Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff hatte Bussenius eine Base erhalten, welche er Nitropetrolamin (Nitropetroldiamin nach Bussenius und Eisenstuck),  $C_{16}H_7(NH_2)_2NO_4$ , nennt. Sie krystallisirt in langen hell orangerothern klinorhombischen Prismen (wohl die schon von Warren de la Rue und Müller erhaltene alizarinfarbene Base). Die Krystalle sublimiren bei  $195^{\circ}C.$  ( $210^{\circ}$  Bussenius und Eisenstuck), schmelzen erst bei  $215^{\circ}C.$ , bei demselben Grad wieder krystallinisch erstarrend; höher erhitzt zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle. Die Base bildet mit Schwefelsäure basische neutrale und saure Salze, mit Salzsäure konnten nur basische und neutrale Salze erhalten werden. Durch Behandlung mit Jodäthyl liess sich die jodwasserstoffsäure Verbindung der Base darstellen, in welcher bei längerem Erhitzen 3 At. Wasserstoff durch 3 At. Aethyl substituirt waren. Aus der salzsauren Lösung der Jodwasserstoffverbindung wurde das Triäthylnitropetroldiamin durch Ammoniak in kleinen flimmernden citronengelben Schuppen gefällt.

Ausser dieser rothen Aminbase wurde von Eisenstuck noch eine zweite sich gleichzeitig bildende gelbe Aminbase erhalten. Sie bildet nadelförmige Krystalle, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren lassen sie fast unverändert, nur kochende concentrirte Säuren lösen sie auf, aus welchen Lösungen sie durch Wasser wieder gefällt wird. Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen sie nur wenig. Die Base schmilzt bei  $191^{\circ}$  bis  $192^{\circ}C.$ , sublimirt nur wenig und erstarrt bei  $188^{\circ}C.$  Für ihre wahrscheinliche Zusammensetzung giebt Eisenstuck die Formel  $C_{18}H_{10}N_3O_9$ . Sie bildet nur mit Salzsäure eine Verbindung, welche indessen nur in concentrirter Salzsäure scheint in Lösung bestehen zu können; beim Behandeln mit Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform wird sie unter Austritt von Salzsäure zerlegt. Aus dem oben genannten gelben Oele erhielten Bussenius und Eisenstuck nach längerem Stehnlassen desselben perlmutterglänzende Schüppchen, die bei  $155^{\circ}$  bis  $156^{\circ}C.$  schmelzen und bei  $151^{\circ}$  bis  $152^{\circ}C.$  wieder erstarren. Der Versuch, aus dem Oel eine Aminbase darzustellen, gelang nicht. Nach dem Behandeln mit etwas Kali und Waschen mit Wasser behält es stets seinen penetranten moschusartigen Geruch.

Eisenstuck stellte aus dieser Verbindung ebenfalls eine rothe und gelbe Aminbase dar, welche indessen nicht identisch mit den früher beschriebenen gelben und rothen Aminbasen sind. Die Formel der Nitroverbindung selbst schwankt zwischen  $C_{16}H_7(NO_4)_3$  und  $C_{18}H_9(NO_4)_3$ .

Ganz in der neuesten Zeit hat Pebal über eine von Freund unternommene Untersuchung des zwischen  $50^{\circ}$  und  $185^{\circ}C.$  destillirenden Theils des galizischen Steinöls vorläufige Mittheilung gemacht.

Durch fractionirte Destillation konnte kein Oel von constantem Siedepunkt erhalten werden. Durch Behandlung der Naphta mit wenig concentrirter Schwefelsäure erhielt Freund Krystalle von gepaarten Schwefelsäuren. Aus allen seinen bis jetzt gemachten Beobachtungen schliesst er, die Naphta bestehe mindestens aus drei Classen von Verbindungen: 1. aus den Homologen des ölbildenden Gases (durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreifbar) 2. aus Gliedern der Phenylreihe (damit identisch oder nur isomer) und zwar vom Benzol angefangen bis zum Cymol; 3. aus den Homologen der Phenylsäure.



Das käufliche Steinöl ist dünnflüssig gelblich oder röthlich von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, und darin unlöslich, jedoch nimmt das Wasser damit geschüttelt den Geruch desselben an. Es löst sich in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es löst Phosphor und Schwefel in der Wärme, die beim Erkalten krystallinisch niederfallen. Chlorwasserstoff, Ammoniak und ölbildendes Gas werden davon absorbirt. An der Luft im Lichte verändert es sich nur sehr langsam und erhärtet mit der Zeit. Steinöldampf mit Sauerstoff gemischt, explodirt heftig durch den elektrischen Funken. Durch Chlor, Jod und Chlorjod wird es zersetzt. Rectificirtes Steinöl wird durch Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht zersetzt; ein Gemisch beider wirkt ein unter Bildung von Nitroverbindungen. Alkalien, Kalium und Natrium wirken nicht darauf ein, daher seine Anwendung zum Aufbewahren der letzteren.

Das Steinöl kommt entweder roh oder gereinigt in den Handel. Zur Reinigung des rohen schlägt Böttger vor, 2 Pfund desselben mit 4 bis 6 Unzen rauchender Schwefelsäure zu schütteln und damit verschlossen unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen, wobei die fremden Stoffe verkohlt werden. Das wasserhelle Oel wird abgehoben, wiederholt mit Wasser und darauf mit 3 Unzen erbsengrossen Stückchen Aetzkalk geschüttelt und decantirt. Man erhält so ein wasserklares schillerndes Oel.

Um das Oel auf einen etwaigen Gehalt an Terpentinöl zu prüfen, kann man es mit Salzsäuregas sättigen, wo sich dann eine feste Chlorwasserstoffverbindung bilden würde. Besser mischt man es mit seinem halben Volumen einer Mischung von 1 Thl. gewöhnlichem Weingeist, 2 Thln. Salpetersäure und 2 Thln. Wasser, und schüttelt öfters um; bei verfälschtem Oele bilden sich nach zwei bis drei Tagen Krystalle von Terpin <sup>1)</sup>.

Das Steinöl wird an seinen Fundorten als Leuchtmaterial in Lampen gebrannt und dient auch als Heizmittel, indem man Klumpen trockenen Thons damit befeuchtet und anzündet. Ausserdem dient es zur Anfertigung mehrerer Firnisse, als Lösungsmittel für Kautschuk, zur Aufbewahrung von Kalium und Natrium. Auch in der Medizin findet es Anwendung. Hl.

Steinpapier, syn. Bergpapier.

Steinquarz, derber Quarz.

Steinsalz, hexaëdrisches Steinsalz, Salz, Bergsalz, Kochsalz, Seesalz, natürliches Kochsalz, Steppensalz, Spack, Salzpath, *Sal gemme*, *Salmare*, *Soude muriatée*, *Muriate of Soda*, *common Salt*, ist wasserfreies mehr oder weniger reines Chlornatrium,  $\text{NaCl}$ , krystallisirt tesseral, bildet gewöhnlich Hexaëder, parallel dessen Flächen es vollkommen spaltbar ist, krystallinisch-körnige, schalige, stänglige, faserige bis dichte Massen, Stalaktiten, Platten, Ueberzüge, mehligte Beschläge u. s. w. Der Bruch ist muschlig bis uneben. Es ist rein farblos oder weiss, durch Beimengungen gefärbt, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat glasartigen Glanz, weissen Strich, Härte = 2,0, specif. Gewicht = 2,1 bis 2,2, ist wenig spröde, hat rein salzigen Geschmack.

<sup>1)</sup> Flückiger, Chem. Centralbl. 1856, S. 188.

Vor dem Löthrohre auf Kohle ist es leicht schmelzbar, und verdampft bei starker Hitze, auf Platindraht geschmolzen färbt es die Flamme gelb, bei Zusatz von Phosphorsalz und Kupferoxyd blau; im Glasrohre erhitzt, zerknistert es, bisweilen auch beim Auflösen im Wasser durch mechanisch eingeschlossene Gase (Knistersalz). In feuchter Luft zerfließt es allmählig.

Das Steinsalz bildet mit Salzthon, Mergel, Anhydrit und Gyps mächtige Lager und sogenannte Stöcke in allen Formationen, von der silurischen bis zu den neueren tertiären herauf, am mächtigsten tritt es aber in den Formationen des Zechsteins, der Trias, des Jura und der Kreide auf, ausserdem auch auf sandigen Ebenen als Efflorescenz, wie in den Steppen am Caspischen Meere, am Aralsee, in Arabien, Abyssinien, im Inneren Africas, in der kirgisischen Steppe, in Asien u. s. w. (daher Steppensalz genannt), als vulcanisches Gebilde in den sogenannten Salsen und auf Laven und im Wasser aufgelöst im Wasser des Oceans, vieler Seen, Flüsse und Quellen (Salzquellen, Soolquellen), woraus es durch Verdampfen des Wassers gewonnen wird (Koch- oder Siedsalz, Seesalz).

K.

Steintalg, syn. Naphthadil (Bd. III, S. 827).

Steinzeug s. unter Thonwaaren.

Stellen, Anstellen, heisst in der Brauerei oder Brennerei das Mischen der Würze mit Hefe behufs Einleitung der Gährung, so z. B. beim Bier (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1061), die betreffenden Bottiche sind daher die Stellbottiche.

Stellit, syn. Pektolith (Bd. VI, S. 123).

Stephanit Melanglanz, Sprödglasserz, Sprödglanzerz, Schwarzsilberglanz, Schwarzgiltigerz, Schwarzgülden, Röschgewächs, prismatischer Melanglanz, rhombischer Silberglanz, *Argent antimoinié sulfuré noir, brittle Sulphuret of Silver, black Silver, Psaturose*. Die chemische Zusammensetzung wird durch die Formel  $6\text{AgS} \cdot \text{SbS}_3$  ausgedrückt, wie die Analysen Klaproth's<sup>1)</sup> des von der Grube Alte Hoffnung Gottes bei Freiberg in Sachsen, H. Rose's<sup>2)</sup> des von Schemnitz in Ungarn, B. Kerl's<sup>3)</sup> des von der Grube Andreaskreuz zu St. Andreasberg am Harz gezeigt haben. Es ist durch seine orthorhombischen Gestalten von dem ähnlichen hexagonalen Polybasit unterschieden, früher jedoch mit diesem verwechselt und daher auch zum Theil gleich benannt (wie die Namen Sprödglasserz und Schwarzgiltigerz als Synonyme beider bekannt sind), hat im Aussehen manche Aehnlichkeit mit diesem und dieselben Bestandtheile, jedoch in anderen Verhältnissen. Die kurzprismatischen oder dicktafelartigen Krystalle sind vorherrschend Combinationen der Basisfläche und eines orthorhombischen Prismas  $\alpha P = 115^\circ 39'$ , dessen scharfe Kanten durch die Längsflächen gerade abgestumpft sind und daher an hexagonale Prismen erinnern. Dazu tritt oft die orthorhombische Pyramide P als Abstumpfung der Combinationskanten zwi-

<sup>1)</sup> Dessen Beiträge Bd. I, S. 162. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XV, S. 474.

<sup>3)</sup> Berg- und hüttenmännische Zeitschr. Bd. VII, S. 17.

schen 0 P und  $\infty$  P und ein Längsdoma  $2 P \propto$  als Abstumpfung der Combinationsecken zwischen 0 P und  $\infty P \propto$ . Häufig sind Zwillinge nach  $\infty P$ , meist mit Wiederholung. Ausser krystallisirt auch derb, eingesprengt und als Anflug vorkommend. Unvollkommen spaltbar nach dem Längsdoma  $2 P \propto$  und nach den Längsflächen; Bruch muschlig bis uneben. Eisen-schwarz bis schwärzlich bleigrau, zuweilen bunt angelaufen, metallisch glänzend, undurchsichtig; Strichpulver schwarz; Härte = 2,0 bis 2,5; milde; specif. Gewicht = 6,1 bis 6,3. Im Glasrohre erhitzt, schmelzbar, Antimonoxyd und zuweilen arsenige Säure absetzend; vor dem Löthrohre auf Kohle ziemlich leicht schmelzbar, zum Theil Arsenikgeruch entwickelnd, zu einer dunkelgrauen Kugel, welche allein oder mit Soda in der Reductionsflamme ein Silberkorn giebt; in warmer Salpetersäure leicht löslich, Schwefel und Antimonoxyd abscheidend.

K.

Stephanskörner sind die Samen von *Delphinium Staphis-agria* (s. d. Bd. S. 188).

### Steppensalz s. Steinsalz.

Stercorit nannte Th. J. Herapath<sup>1)</sup> ein gelblich braunes durchsichtiges Salz, welches sich in breiten krystallinischen Massen oder Knollen in einer Schiffsladung Guano von der Insel Ichaboe an der Westküste von Afrika fand. Die Analyse zeigte, dass es phosphorsaures Natron-Ammoniak  $(NaO \cdot NH_4O \cdot HO) PO_5 + 8 HO$  ist, verunreinigt durch 8,4 Proc. kohlsauren Kalk, kohlsaure Magnesia, phosphorsauren Kalk, Sand und organische Materie. Specif. Gewicht = 1,615.

K.

Stereusin, eine nicht gebräuchliche Bezeichnung für Stearopten.

Sternachat s. Achat. 2. Aufl. Bd. I, S. 129.

Sternanisöl<sup>2)</sup>. Dieses aus den Samenkapseln und Samen des Sternanis, *Ilicium anisatum*, durch Destillation mit Wasser gewonnene ätherische Oel ist blassgelb, dem Anisöl in Geruch und Geschmack ähnlich, aber dünnflüssiger, und sich noch bei  $+ 20^\circ C.$  flüssig erhaltend; in noch niedrigerer Temperatur scheidet es ein Stearopten ab, welches nach den Untersuchungen von Cahours mit dem Anisstearopten (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 8) identisch, und nach der Formel  $C_{20}H_{12}O_2$  zusammengesetzt ist. Das Oel hat ein specif. Gewicht = 0,97 bis 0,98 bei  $22^\circ C.$  In Alkohol und Aether ist das Sternanisöl leicht und vollständig löslich.

Da das Stearopten des Sternanisöls mit dem des Anisöls identisch ist, so erhält man aus dem Sternanisöl alle jene Zersetzungsproducte, die man aus dem Anisöl gewinnt, insofern sie nämlich von diesem Stearopten deriviren, wie Anisylwasserstoff, Anisylsäure, Bromanisöl, Nitranisid u. s. w. (vgl. Anisöl).

Persoz hatte angegeben, dass bei der Behandlung von Stern-

<sup>1)</sup> Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849, S. 774.

<sup>2)</sup> Literatur: Cahours, Annal. de chim. et de pharm. [3.] T. II, p. 274 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 56. — Persoz, Compt. rend. T. XIII, p. 433. — Hempel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 104. — Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 364.



anisöl mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure neben Essigsäure zwei neue Säuren, beide krystallisirbar, gebildet würden, von welchen er die eine Badiansäure und die andere Umbellinsäure nannte; beide sind nach späteren Untersuchungen identisch mit Anisylsäure (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 19).

Dagegen haben Limpricht und Ritter in neuerer Zeit es wahrscheinlich gemacht, dass Sternanisöl bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht direct zu Anisylwasserstoff und Anisylsäure oxydirt werde, sondern dass der Bildung dieser Producte die der Anisoinsäure vorhergehe (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 11). G.-B.

**Sternanissamen.** Die braunen sternförmigen Fruchtkapseln von *Ilicium anisatum*, eines in China und Japan einheimischen zur Familie der *Magnoliaceae* gehörigen Baumes. Die Fruchtkapseln öffnen sich nach oben, und enthalten jede einen eiförmigen glänzenden braunen Samen. Sie besitzen einen angenehmen anisartigen Geruch und schmecken süsslich gewürzhaft. Bei der Destillation mit Wasser geben sie Sternanisöl.

Eine von Meissner ausgeführte chemische Analyse hat nur noch historischen Werth. Er fand in 100 Thln. der Kapseln (ohne Samen) 5,3 ätherisches Oel, 2,8 grünes fettes Oel, 10,7 in Aether unlösliches Hartharz, 3,2 eisengrünenden Gerbstoff, 2,1 Extractivstoff, 6,0 Gummi, 7,6 durch Kali ausgezogenen gummigen Extractivstoff, 19,8 durch Kali ausgezogenes Stärkmehl, 0,2 Benzoësäure, 8,4 Aepfelsäure und äpfelsauren Kalk, 8,4 Wasser, 26,4 Cellulose.

In dem Samen fand er: 1,8 ätherisches Oel, 17,9 flüchtiges fettes Oel, 1,6 butterartiges Oel, 2,6 Hartharz, 4,2 Extractivstoff, 6,4 Stärkmehl, 4,8 Aepfelsäure und äpfelsauren Kalk, 0,4 oxalsauren Kalk, 4,2 Wasser, 29,4 Cellulose. Zeller erhielt aus dem Samen im Mittel 2,2 Proc. Oel, im Maximum 3,4 Proc. G.-B.

**Sternbergit**, prismatischer Eutomglanz, ein in tafelartigen orthorhombischen Krystallen und derb bei Joachimsthal in Böhmen und bei Schneeberg und Johann-Georgenstadt in Sachsen vorgekommenes Mineral, welches vollkommen basisch spaltbar ist, dessen Krystalle auch fächer-, büschel- oder kugelförmig gruppirt sind oder krystallinisch-breitstenglig abgesonderte Aggregate bilden. Dunkeltonbackbraun, oft blauviolett angelauten, metallisch glänzend, undurchsichtig, sehr milde, in dünnen Blättchen biegsam; Strichpulver schwarz; Härte = 1,0 bis 1,5; specif. Gewicht = 4,2 bis 4,25. Vor dem Löthrohre auf Kohle zu einer mit Silber bedeckten magnetischen Kugel schmelzbar, schweflige Säure entwickelnd, mit Borax ein Silberkorn und ein durch Eisen gefärbtes Glas bildend; in Salzsalpetersäure unter Abscheidung von Schwefel auflöslich. Es enthält das von Joachimsthal in Böhmen nach M. F. X. Zippe <sup>1)</sup> 33,2 Proc. Silber, 36,0 Eisen und 30,0 Schwefel. K.

**Sternsapphir s. Corund.**

**Sternschnuppen, falsche<sup>2)</sup>.** Gallertartige Massen, die sich zuweilen auf Aeckern und Wiesen finden und von den Landleuten

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 690.

<sup>2)</sup> Literatur: Mulder, Scheikund. Onderzoeking. 1842. I. Stück. — H. Hoff.

häufig für Sternschnuppen gehalten werden (daher der Name). Sie sind aber, wie aus den Untersuchungen Mulder's und H. Hoffmann's hervorgeht, thierischen Ursprungs, und stammen wahrscheinlich von Fröschen her, während sie Brandes früher mit den Ackerschnecken in Causalnexus zu bringen versucht hatte.

Die von H. Hoffmann untersuchten Massen waren dem Glaskörper des Auges sehr ähnlich und besaßen eine vielfältig geborstene und macerirte Cylinderform. Dieser Cylinder war an eine Art Gekröse befestigt, welches namentlich bei den unversehrten Massen sehr bestimmt gestaltet und von fester Structur war. An dieses Gekröse war der solide Cylinder in vielfachen Spiralen aufgereiht, und betrug bis 5 Zoll an Länge. Das Gekröse zeigte roth und schwarz pigmentirte Stellen und deutliche Aderung. Doch liessen sich unter dem Mikroskop weder Blutgefässe noch Blutkörperchen mit voller Bestimmtheit erkennen. Bei der chemischen Untersuchung derselben wies Mulder Protein, Thierschleim, Milchsäure, und an anorganischen Stoffen Natron, Kalk, Phosphorsäure, Kohlensäure und Chlor nach. H. Hoffmann fand dieselben Stoffe, ausserdem constatirte er den Schwefelgehalt der Masse, und ermittelte Eisenoxyd und Kieselerde. Die Art, wie die Gegenwart der Milchsäure nachgewiesen wurde, hat nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft keine Beweiskraft mehr, und es bleibt demnach nur die Thatsache übrig, dass die fraglichen Massen Albuminate, d. h. stickstoff- und schwefelhaltige Körper, enthalten. Bei einer mit der ganzen durch Essigsäure, Alkohol und Aether gereinigten Masse angestellten Elementaranalyse fand Hoffmann 46,8 bis 48,3 Kohlenstoff und 6,9 bis 7,0 Wasserstoff.

H. Hoffmann macht darauf aufmerksam, dass Rösel's Abbildung des Eileiters vom Frosche (Hist. ran. nostrat. 1858. tab. 8) bis auf das daselbst fehlende Gekröse den Gegenstand sehr gut darstelle.  
G.-B.

Stethal, syn. Stearicylhydrat.

Stethyl. Das Radical  $C_{36}H_{37}$ , dessen Oxydhydrat der zur Stearinsäure gehörende Alkohol wäre (s. Stearicylhydrat).

Stibäthin, Stibäthyl, Stibamyl u. s. w., s. unter Antimonradicale, organische, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 84.

Stibilith, Stibiolith, Stiblith, wurde von R. Blum und Delffs<sup>1)</sup> ein früher zum Antimonocher gerechnetes Mineral genannt, welches bei Losacio in Spanien, Felsöbanya und Kremnitz in Ungarn, Goldkranach in Bayern, und in der Grube Carmen in Zacualpan in Mexico vorkommt, derbe Massen bildet, feinkörnig bis dicht, zum Theil porös und zerklüftet ist und Pseudomorphosen nach Antimonit bildet. Schwefel-, citronen- und strohgelb bis gelblich weiss, ins Graue und Braune übergehend, weissglänzend bis matt, undurchsichtig, Strich gelblichweiss und glänzend; Härte = 5,5; specif. Gewicht = 5,28. Vor

---

mann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 240. — Frühere Versuche u. Ansichten vgl. Buchner, Kastner's Arch. Bd. V, S. 182. — Schwabe, ebendas. Bd. VII, S. 428. Brandes, Schweigg. Journ. Bd. L, S. 436; Bd. LI, S. 248. Zenneck, Repert. d. Pharm. Bd. XXVII, S. 49. — Meyen, Isis. 1830. — Carus u. Schwabe, Brandes' Arch. Bd. XXV, S. 324.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 318.

dem Löthrohre für sich nicht, aber mit Soda zu Antimon reducirbar und, nach Delffs, 75,83 Proc. Antimon, 19,54 Sauerstoff (entsprechend der Formel  $\text{SbO}_4$ ) und 4,63 Wasser enthaltend, von welchem letzteren Delffs glaubt, dass es nicht zu den wesentlichen Bestandtheilen gehöre.

K.

Stibin heissen die dem Typus Ammoniak,  $\text{H}_3\text{N}$ , und den Aminbasen entsprechenden Antimonverbindungen (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 741).

Stibiophyllit, syn. Antimonphyllit s. Weissspiessglanzerz.

Stibiozincyl nennt Cooke Legirungen von Antimon mit Zink (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 78).

Stibit, syn. Weissspiessglanzerz.

Stibium, syn. für Antimon.

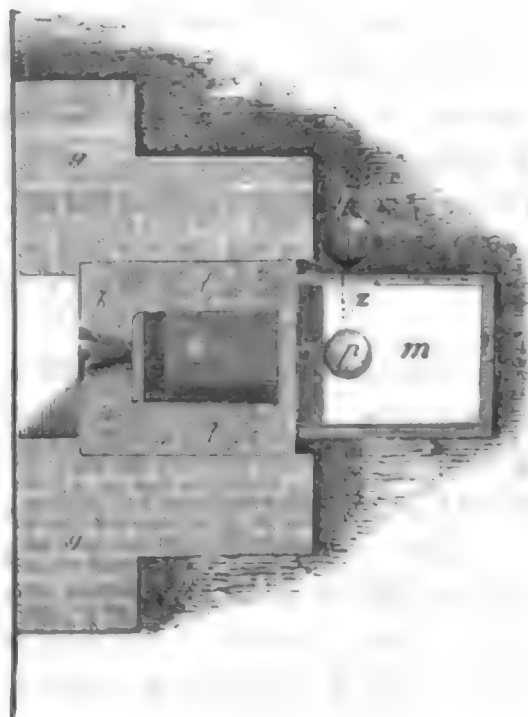
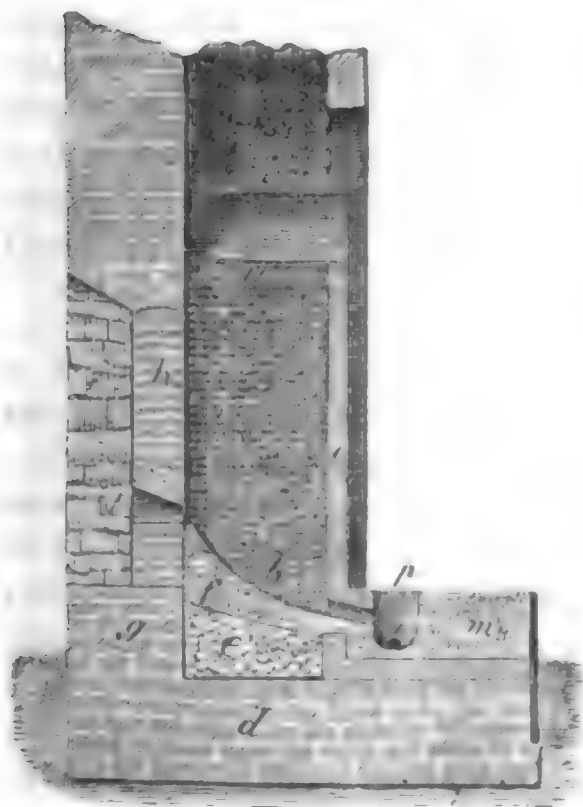
Stiblith, syn. Stibilith.

Stibonium sind die dem Ammonium,  $\text{H}_4\text{N}$ , entsprechenden basischen Antimonverbindungen (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 741).

Stichherd, Spurtiegel, *Bassin de reception, de coulée, Smelting pot*, nennt man die vor der Brust der Schachtöfen liegende Vertiefung, in welche der geschmolzene Inhalt des Ofens abgestochen wird. Wenn der Herd oder Tiegel, der untere Raum des Schachtes unter den Formöffnungen, eine Oeffnung nach aussen hat, so dass sich keine geschmolzene Masse darin ansammelt, sondern in dem Maasse, als sie sich bildet, abfliesst, so nennt man die hierfür gesparte Oeffnung das Auge. Wird dagegen diese Oeffnung geschlossen, so dass sich geschmolzene Masse im untersten Theile des Schachtes ansammelt und dieselbe nur zeitweilig abgelassen, wenn sie sich zu sehr anhäuft,

Fig. 42.

Fig. 43.





so nennt man die meist mit einem Thonpfropf verschlossene, alsdann durchzustossende Oeffnung „den Stich“ (s. Art. Eisen). Die Operation selbst wird ebenso benannt. Die nach dem Stichherd führende Rinne nennt man bisweilen die Stichgasse. Sind zwei Vertiefungen vor der Brust des Ofens im Vorherd angebracht, in welchen abwechselnd abgestochen wird, so nennt man einen solchen Ofen einen Brillenofen. Fig. 42 u. 43 (s. S. 287) zeigt einen Schachtofen, sogenannten Augenofen mit verdecktem Auge *p*, in dem Vorherd *m* gelegen. Hier wird *z* der Stich und *q* der Stichtiegel genannt. Die in *p* in dem Maasse als sie schmilzt sich ansammelnde Masse wird, sobald *p* gefüllt ist, durch *z* in den Stichtiegel abgelassen und der Stich *z* sofort wieder geschlossen.

Die Schachtofen, welche zum Kalkbrennen benutzt werden, führen auch bisweilen den Namen Stichöfen, weil man durch an der Sohle des Schachtes angebrachte Oeffnungen Stichöffnungen, den Kalk zieht, sobald er gar geworden. V.

Stichröhre wird bisweilen das gerade Abkühlrohr genannt, welches man als einfachste Vorrichtung anwendet, um die Dämpfe abzukühlen und zu verdichten, welche sich aus einer Destillirblase entwickeln, indem man es mit kaltem Wasser umgiebt. V.

Stichtorf s. Torf.

Stickgas s. Stickstoff.

Stickoxyd, Stickstoffoxyd, Salpetergas, nitröse Luft, *Gas nitrosum*, *Oxyde nitrique*, *Oxyde d'azote*, *Deutoxyde d'azote*, *Bioxyde d'azote*, *Gas nitreux*. Formel:  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Dieses Gas wurde schon von Hales beobachtet und 1772 von Priestley zuerst genauer untersucht und beschrieben.

Es bildet sich auf sehr verschiedenen Wegen; eine der ältesten Bereitungsarten war die, dass man Ammoniakgas über glühenden Braunstein oder calcinirten Eisenvitriol (Eisenoxyd) leitet, wobei der Sauerstoff des letzteren die Bestandtheile des Ammoniaks zu Wasser und zum Theil zu Stickstoffoxyd oxydirt. Reiner, namentlich frei von den anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, kann man es erhalten durch Auflösen von Kupfer oder Quecksilber bei mässiger Wärme in verdünnter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, und Auffangen desselben über luftfreiem Wasser, nachdem vollständig alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben, was man an dem Verschwinden der rothen Dämpfe in dem Entwicklungsgefäss gewahrt. Die Reaction ist hierbei folgende:



Nach Regnault wird sehr reines Stickoxydgas erhalten, wenn man Salpeter mit einer stark sauren Auflösung von Eisenchlorür erwärmt, welcher Process sich durch folgendes Schema veranschaulicht:  $6 \text{FeCl} + \text{KO} \cdot \text{NO}_3 + 4 \text{HCl} = 3 \text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{KCl} + 4 \text{HO} + \text{NO}_2$ .

Es ist ein farbloses Gas, alle Versuche, es durch Kälte und Druck bis zu 3000 Atmosphären zu verdichten sind bis jetzt erfolglos geblieben. Sein specif. Gewicht ist zu 1,039 gefunden, es enthält in 1 Vol. Gas  $\frac{1}{2}$  Vol. Stickstoff auf  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff, danach berechnet sich das specif. Gewicht = 1,03845. — Seine hervorstechendste Eigenschaft ist

die, dass es, mit Sauerstoff oder mit der atmosphärischen Luft in Berührung, augenblicklich dicke rothgelbe die Respirationswerkzeuge stark angreifende Dämpfe von Untersalpetersäure oder sogenannte salpetrige Dämpfe bildet. Wasser löst nur höchst geringe Mengen davon auf, nach Henry etwa  $\frac{1}{18}$  bis  $\frac{1}{20}$  seines Volumens, dagegen mehr wenn es Luft enthält, indem dann ein Theil in Untersalpetersäure und in Salpetersäure umgewandelt wird. Alkohol, flüchtige und fette Oele absorbiren mehr davon, letztere sogar in grosser Menge indem sie Verbindungen damit eingehen. Nach Carius<sup>1)</sup> absorbirt 1 Volumen Alkohol bei 0°C. = 20,31 Volumen Gas (s. unter Absorption, 2. Aufl. Bd. I, S. 37).

Das Stickoxyd reagirt nicht sauer, doch wirkt es auf einige Pflanzenfarben zerstörend und färbt mehrere thierische Stoffe gelb. Es kann nicht eingeathmet werden und wirkt bei einem gewaltsamen Versuch tödtlich. Von Eisenvitriollösung oder Eisenchlorür wird es in grosser Menge völlig verschluckt, indem sich die Lösung dunkelgrün fast schwarz färbt. Beim Erhitzen dieser Lösung entweicht der grösste Theil des Gases unzersetzt. Wegen dieser Eigenschaft wird auch eine Eisenoxydullösung bei eudiometrischer Untersuchung zur Absorption des Stickoxydgases angewandt. Auch concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verschlucken es in namhafter Menge, beide letztere indem sie damit Verbindungen eingehen, erstere indem sie sich damit zersetzt, und sich dabei grün, roth oder blau färbt (s. Bd. VII, S. 144). Nach Priestley können 100 Thle. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht 90 Gewichtstheile Stickoxydgas aufnehmen. Leitet man Sauerstoff durch diese Lösung, so wird sie nach und nach farblos, indem sie vollständig zu Salpetersäure oxydirt wird. Ungeachtet es noch ein mal soviel Sauerstoff enthält als das Stickoxydgas, so giebt es doch viel schwieriger Sauerstoff an leicht oxydirbare brennbare Körper ab. Die meisten Körper verlöschen deshalb angezündet darin, so z. B. der Schwefel, und selbst Phosphor kann darin ohne zu verbrennen verdampft und mit einem rothglühenden Eisendraht berührt werden, ist er aber vorher in der Luft ordentlich zur Entzündung gebracht, so fährt er darin fort mit grossem Glanze zu brennen. Auch weissglühende Kohle brennt darin fort, indem beide Körper es vollständig zerlegen. Lässt man Schwefelkohlenstoff darin verdampfen, so verbrennt das Gemenge beim Anzünden mit glänzender bläulicher Flamme.

Mit Wasserstoffgas gemengt, kann es nicht durch den elektrischen Funken entzündet werden, selbst beim Durchleiten dieses Gemenges durch eine glühende Röhre verpufft es nicht (Berthollet, Davy). Berzelius giebt an, dass ein solches Gemenge, an der Luft entzündet, ruhig abbrenne indem nur der Wasserstoff auf Kosten der Luft verbrannt wird. Ein brennender Strom von Wasserstoff in Stickoxydgas geleitet, verlöscht sofort (Waldie). Kalter Platinschwamm verwandelt das Gemenge nach Dulong, Thénard und Kuhlmann, nicht nach Döbereiner, in Wasser und Ammoniak. Stellt man den Versuch so an, dass man ein Gemenge von 2 Volumen Stickoxyd und 5 Volumen Wasserstoff in einem feinen Strom durch eine erhitzte Röhre leitet, welche mit Platinschwamm gefüllt ist, so erhält man unter Erglühen

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 280.

des Platins Wasser und Ammoniak ( $\text{NO}_2 + 5 \text{H} = \text{NH}_3 + 2 \text{HO}$ ) (vergl. Ammoniak). — Nach Ville<sup>1)</sup> wird das Stickoxydgas vollständig in Ammoniak umgewandelt, wenn man dasselbe mit einem Ueberschuss von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff gemengt über glühenden Natron-Kalk leitet. Er empfiehlt diese Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Verbindungen.

Selbstentzündliches Phosphorwasserstoff zersetzt das Stickoxydgas bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit, indem Stickgas und Stickoxydulgas gebildet werden (Dalton). Der elektrische Funke entzündet das Gemenge von Stickoxyd und Phosphorwasserstoff, das unter heftiger Explosion und grossem Lichtglanz abbrennt.

Die leicht oxydirbaren Metalle, als Eisen, Zink, mit Stickoxyd längere Zeit in Berührung gebracht, entziehen ihm ebenfalls die Hälfte des Sauerstoffs und verwandeln es in Stickoxydul (vergl. dieses), bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich zugleich Ammoniak. Auch schweflige Säure desoxydirt es bei Gegenwart von Wasser zu Stickoxydul, indem Schwefelsäure gebildet wird (vergl. Bd. VII, S. 494).

Mehrere Metalle, wie Kalium, Natrium, Kupfer u. s. w. entziehen in der Glühhitze dem Stickoxyd den Sauerstoff vollkommen und lassen  $\frac{1}{2}$  Vol. des Gases reines Stickgas übrig. Br.

Stickoxyd, schwefelsaures, syn. salpetrige Schwefelsäure, s. unter Schwefelsäure (Bd. VII, S. 506).

Stickoxyd, schwefligsaures, s. Nitroschwefelsäure, (Bd. VII, S. 505).

Stickoxydul s. Stickstoffoxydul.

Stickschwefelsäure, syn. Nitroschwefelsäure (s. Bd. VII, S. 505).

Stickstoff, Salpeterstoff, Stickgas, Stickstoffgas, Salpeterstoffgas, Stickluft, phlogistisirte Luft, verdorbene Luft. — *Azotum, Nitrogenium.* — *Gas azote, Azote, Nitrogène, Alcaligène. Septone, Mofette atmosphérique, Air vicié.* Chemisches Zeichen N. (Die französischen Chemiker haben das Zeichen Az von Azot). Aequivalent oder Doppelatom 14 oder 175.

Auffallend und unerklärt ist bis jetzt, dass das Aequivalentgewicht des Stickstoffs, aus dem specifischen Gewicht berechnet, stets höher ausfällt, als es sich aus der Zusammensetzung irgend einer Stickstoffverbindung ableitet. Gegenwärtig nimmt man an, dass das Aequivalent des Stickstoffs durch 2 Volume ausgedrückt wird. Danach berechnet sich das Atomgewicht des Stickstoffs aus dem gefundenen specif. Gewicht desselben (das specif. Gewicht des Sauerstoffs zu 1,10563 genommen) zu  $0,9713 \cdot 2 \cdot 8$

$$\frac{1,10563}{0,9713 \cdot 2 \cdot 8} = 14,05.$$

Das chemische Verhalten des Stickstoffs hat vielfach der Ansicht Raum gegeben, dass er ein zusammengesetzter Körper sei, doch sind

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI p. 320; Compt. rend. T. XLII. p. 938 u. 987; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII. S. 134; Chem. Centralbl. 1856. S. 14; Jahresber. v. Liebig. u. Kopp. 1856. S. 794.



alle in diesem Sinne angestellten Versuche ohne allen Erfolg geblieben, und wir müssen ihn noch als ein Element ansehen.

Es ist eine alte Erfahrung, dass durch den Athmungsprocess und durch die Verbrennung die dazu verwandte Luft verdorben, d. h. zur weiteren Unterhaltung dieser Processe unfähig wird. Rutherford fand 1772, dass solche Luft, nachdem er sie mit Kalkwasser gewaschen und hierdurch von Kohlensäure befreit hatte, eine ganz unathembare Luft in überwiegender Menge zurückliess, die er schon damals für eine eigenthümliche Gasart ansprach. Nach ihm trennte Scheele das Sauerstoffgas der Luft von dem beigemengten Stickgas und erkannte fast gleichzeitig mit Lavoisier 1775, dass die Luft aus diesen beiden Gasen gemengt sei <sup>1)</sup>. Lavoisier gab dem Gas den Namen Azot (von *a privativum* und *ζωή*, Leben) die gleiche Bedeutung hat der deutsche Name Stickstoff. Chaptal nannte es später Nitrogen, weil es das Radical der Salpetersäure (*Acidum nitricum*) ausmacht. Ausserdem bildet der Stickstoff einen wesentlichen Bestandtheil des Ammoniaks, des Cyans, so wie vieler organischen Verbindungen.

Aus der Luft, in welcher das Stickgas nur mit dem Sauerstoff gemengt ist, lässt sich durch Absorption des letzteren der Stickstoff leicht in grosser Menge isolirt erhalten. Von den zahlreichen leicht oxydablen Körpern, welche der Luft den Sauerstoff entziehen, eignen sich hierzu namentlich der Alkohol, der Phosphor, das Eisenoxydulhydrat (Dupasquier), Bleimalmagam oder fein vertheiltes Blei (Saussure), feuchte Schwefelleber oder ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefelblumen, ebenso eine Lösung von Pyrogallussäure in Kalilauge (Liebig). Auch entzieht mit Salzsäure, Schwefelsäure oder mit Ammoniak benetztes Kupfer der Luft vollständig den Sauerstoff, ebenso glühendes fein vertheiltes Kupfer oder Eisen.

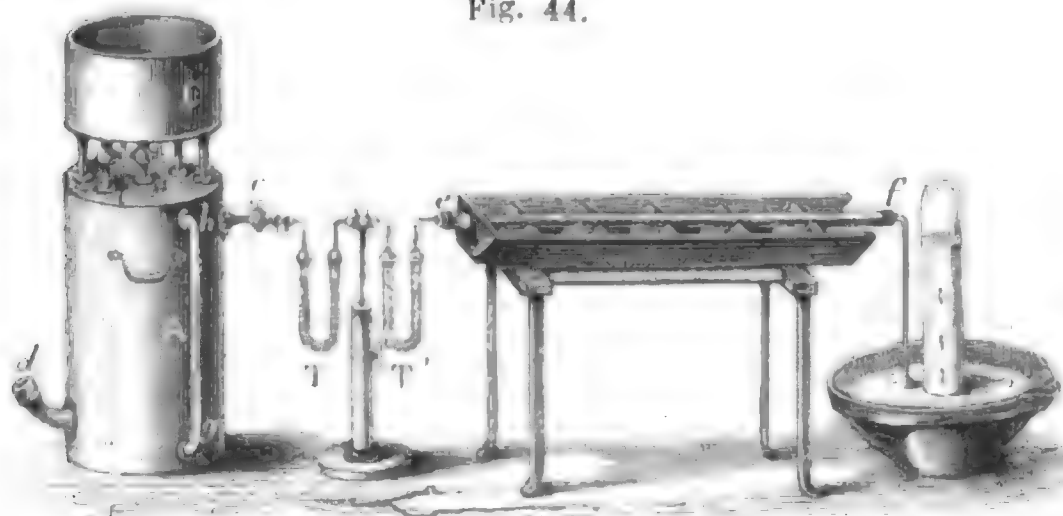
Lässt man unter einer Glocke, die mit Wasser abgesperrt ist, auf einem schwimmenden Schälchen eine kleine Menge Alkohol oder Phosphor verbrennen, so gewahrt man, wie nach dem Verlöschen derselben das Wasser in der Glocke aufsteigen bis es fast  $\frac{1}{5}$  des Inhalts einnimmt, indem der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft sich mit den Bestandtheilen dieser brennbaren Körper in dem ersteren Falle zu Kohlensäure und Wasser und in dem zweiten zu Phosphorsäure verbunden hat, welche theils verdichtet und von Wasser gelöst, theils von demselben absorbirt werden so dass sie unter der Glocke verschwinden. Das so zurückbleibende Stickgas ist nicht ganz frei von Sauerstoff, da der Alkohol und der Phosphor noch vor der vollständigen Entziehung des Sauerstoffs verlöschen. Leitet man die Luft durch Röhren, welche geschmolzenen Phosphor enthalten, so gelingt es, der Luft die letzten Spuren von Sauerstoff zu entziehen. Durch Waschen der so vom Sauerstoff befreiten Luft mittelst verdünnter Kalilauge und concentrirter englischer Schwefelsäure in zwei hinter einander folgenden Woulf'schen Flaschen werden dem Stickgas der beigemengte Phosphordampf so wie die gebildeten Phosphoroxyde als auch die kleine Menge Kohlensäure, welche stets in der Luft enthalten ist, und die Feuchtigkeit entzogen. Um kleine Mengen Sauerstoff dem Stickgas zu entziehen, bedient man sich am besten einer Lösung von Eisenvitriol, welche man in eine Luft enthaltende Flasche giesst, darin mit einem Ueberschuss von Kali- oder

1) Vergl. Sauerstoff u. Atmosphäre.

Natronlauge mischt, die Flasche gut verschliesst und tüchtig schüttelt. Das sich hierbei ausscheidende Eisenoxydulhydrat absorbiert, wie eben erwähnt, rasch allen Sauerstoff, und die überschüssige Kalilauge die Kohlensäure der Luft. Hierauf öffnet man die Flasche unter Wasser, wobei das verschwundene Gasvolumen rasch durch Wasser ersetzt wird.

Dumas und Bonssingault leiten die Luft über Kalihydrat und durch Schwefelsäure, um sie von Kohlensäure und aller Feuchtigkeit zu befreien, und hierauf über glühendes fein zertheiltes Kupfer (wie es durch Glühen von Kupferoxyd in Wasserstoffgas erhalten wird), das sich hierbei auf Kosten des Sauerstoffs zu Kupferoxydul und Kupferoxyd oxydirt. Fig. 44 zeigt einen Apparat, mit Hülfe dessen nach dieser Methode der Stickstoff leicht rein dargestellt wird. *A* ist ein

Fig. 44.



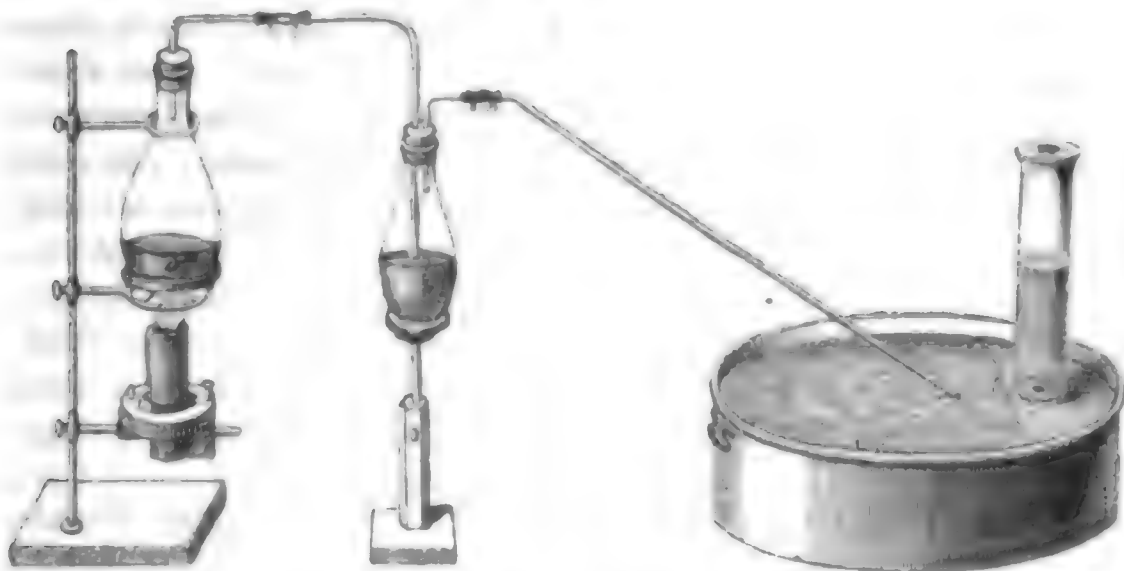
gewöhnliches Gasometer, wie solches zu chemischen Experimenten vielfach angewendet wird; dasselbe ist mit reiner Luft angefüllt, die man durch Wasserzufluss aus *C* in einem langsamen Strom durch die zwei U-förmigen Röhren *TT'* leitet. Die erstere enthält mit Kalilauge getränkten Bimsstein, während die zweite solchen mit Schwefelsäure befeuchtet enthält. Von hier tritt die so gereinigte Luft in die von einem Röhrenofen umgebene Röhre *ef*, eine schwer schmelzbare Glasröhre, die soweit mit dem fein vertheilten metallischen Kupfer angefüllt ist, dass der schwache Strom von Luft sich eben noch hindurch bewegen kann. Bei richtig geleitetem Versuch entweicht bei *f* reines Stickgas, das entweder über luftfreiem Wasser oder über Quecksilber aufgefangen wird. Brunner wendet statt Kupfer Eisen an, doch wird hierdurch das Stickgas bei dem geringsten Grad von Feuchtigkeit der Luft durch sich bildendes Wasserstoffgas verunreinigt.

Man kann das Stickgas auch durch Zersetzung chemischer Verbindungen darstellen, so z. B. aus Ammoniak, indem man in einen Ueberschuss von Salmiakgeist Chlorgas leitet, welches letztere sich hierbei mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure verbindet, die sofort sich mit einem Theil des überschüssigen Ammoniaks zu Chlorammonium verbindet, während eine entsprechende Menge Stickgas frei wird und entweicht:  $4 \text{H}_3 \text{N} + 3 \text{Cl} = 3 (\text{NH}_4 \text{Cl}) + \text{N}$ .

Bei der Darstellung von Stickgas nach dieser Methode hat man darauf zu achten, dass stets ein Ueberschuss von Ammoniak in der Flüssigkeit bleibt, weil sonst sich der so leicht und so heftig explodierende Chlorstickstoff hierbei bildet. — Behufs dieser Darstellungsart von Stickgas bedient man sich zweckmässig des in Fig. 45 abgebildeten

Apparats. *a* ist die Chlorentwickelungsflasche, aus der dieses Gas in die Flasche *b*, welche die Ammoniakflüssigkeit enthält, geleitet wird.

Fig. 45.



Ist letztere concentrirt, so ist die Entwicklung leicht stürmisch, und jede Chlorblase, die eintritt, bringt eine schwache mit Feuererscheinung begleitete Explosion hervor. Das Stickgas entweicht aus dem Ammoniak in sehr kleinen Bläschen, so dass die ganze Flüssigkeit der Vorlage aufzuschäumen scheint. Einfacher noch erhält man in Folge einer ähnlichen Zersetzung Stickgas, indem man zu einer Lösung von Chlorkalk kleine Stücke von Salmiak bringt. Der Sauerstoff des unterchlorigen Salzes oxydirt hierbei den Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser. Soubeiran erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Salpeter und wäscht das sich entwickelnde Gas mit schwacher Kalilauge. Auch hierbei wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch den Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser oxydirt, Chlor tritt an das Kalium des Salpeters und der Stickstoff des Ammoniaks so wie der Salpetersäure wird grösstentheils frei. Die kleinen Mengen des sich gleichzeitig entwickelnden Stickoxyduls, Stickoxyds und Chlorgases werden durch die Kalilauge beseitigt. Döbereiner stellte das Stickgas so dar, dass er in einem pneumatischen Apparat 1 Thl. Salpeter mit 20 Thln. sehr feiner Eisenfeile über der Weingeistlampe erhitzte. Die Salpetersäure des Salpeters wird hierbei vollständig zerlegt, indem sich das Eisen oxydirt und Stickgas frei wird. Emmet<sup>1)</sup> erhitzt in einer Retorte salpetersaures Ammoniak und senkt durch den Tubulus der Retorte an einem Draht, welcher durch den Kork des Tubulus geht, ein Stück Zink in das geschmolzene Salz so weit ein, dass die Entwicklung nicht zu stürmisch wird.

Nach Pelouze erhält man dadurch sehr reines Stickgas, dass man concentrirte Schwefelsäure mit Stickoxydgas sättigt, dieser schwefelsaures Ammoniak zufügt und bis zu 160° C. erwärmt. Der Sauerstoff des Stickstoffoxyds oxydirt auch hier wieder den Wasserstoff des Ammoniaks.

Auf Grund einer gleichen Zersetzung wird auch beim Erhitzen einer Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak Stickgas entwickelt.

<sup>1)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XVIII, p. 259; Annal. d. Pharm. Bd. XVIII, S. 168.



Hierzu ist es nicht nöthig, dass das Salz im reinen und festen Zustande vorhanden sei, sondern man braucht nur salpetrigsaures Kali oder Natron mit Salmiak zu versetzen und dieses Gemenge zu erhitzen. Die Entwicklung geht um so leichter von Statten, je weniger freies Alkali in der Flüssigkeit vorherrscht. Das salpetrigsaure Alkali bereitet man zu diesem Zwecke am einfachsten dadurch, dass man Kali- oder Natronsalpeter bis zur stark alkalischen Reaction erhitzt. Oder dass man in eine Kalilauge von 1,38 specif. Gewicht salpetrigsaure Dämpfe bis zur sauren Reaction leitet und hierauf wieder bis zur alkalischen Reaction Kalilauge zufügt. Mischt man ein Raumtheil dieser Lösung mit drei Raumtheilen einer concentrirten Salmiaklösung, so findet beim Erhitzen eine sehr reichliche Stickgasentwicklung statt.

Auch hat man dadurch Stickgas dargestellt, dass man thierische Stoffe, wie Leim oder Fleisch, mit schwacher Salpetersäure bis zu 30° C. erhitzte. Doch ist das so erhaltene Gas nicht rein und muss zuvor zur Entziehung von Stickoxyd und Kohlensäure mit Eisenvitriollösung und Kalilauge behandelt werden.

Der Stickstoff theilt, als überwiegender Bestandtheil der Atmosphäre, die äusseren Eigenschaften derselben. Er ist ein farbloses geruch- und geschmackloses Gas, es ist selbst bei einem Druck bis zu 3000 Atmosphären Natterer nicht gelungen, ihn zu einer Flüssigkeit zu verdichten. Nach Dumas und Boussingault ist das specif. Gewicht des Stickstoffgases = 0,972, während es nach den neuesten Wägungen von Regnault = 0,97137 beträgt, wonach 1 Liter desselben 1,256167 Gramm wiegt. Es ist nur in sehr geringer Menge in Wasser löslich. Nach früheren Bestimmungen sollen 1000 Volume Wasser 25 Volume Stickgas absorbiren können, so dass 1 Liter Wasser 0,031 Grm. aufnehmen kann. Nach Bunsen nimmt die Löslichkeit des Stickgases in Wasser mit zunehmender Temperatur ab, während seine grössere Löslichkeit in Alkohol bei verschiedenen Temperaturen fast gleichbleibend ist. 100 Volume Wasser von 0° absorbiren etwa 2 Volume, 100 Volume Alkohol von 0° = 12,6 Volumen Gas<sup>1)</sup>. Die lichtbrechende Kraft des Stickstoffs verhält sich zu der der Luft wie = 1,02 : 1. Er ist nicht brennbar, unterhält auch nicht das Verbrennen und die Respiration, wirkt aber auch nicht weiter schädlich darauf ein, sondern wirkt nur durch seinen Mangel an Sauerstoff. Er kann daher auch einige Zeit ohne jede Beimischung von atmosphärischer Luft eingeathmet werden; er reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Der Stickstoff besitzt somit keine hervorstechende Eigenschaft, sondern ist vielmehr durch den gänzlichen Mangel derselben, gegenüber den anderen gasförmigen Stoffen, ausgezeichnet, was mit seinem ganzen auffallenden chemischen Indifferentismus übereinstimmt. Er vereinigt sich mit den meisten Körpern, selbst mit den gasförmigen nur höchst selten und schwierig direct und zwar fast nur dann, wenn besondere prädisponirende Umstände die Verbindung begünstigen, so z. B. im *status nascens* oder mit Hülfe der Elektricität. Diese Indifferenz scheint dem Stickstoff in der atmosphärischen Luft denn auch vorzugsweise die Rolle eines Verdünnungsmittels des Sauerstoffs zugetheilt zu haben. Doch verbindet sich der Stickstoff mit einigen Körpern, so mit Silicium, Bor, mit Titan und anderen Metallen (s. Stickstoffmetalle).

<sup>1)</sup> S. unter Absorption, 2. Aufl. Bd. I, S. 35.

In den künstlich dargestellten Stickstoffverbindungen ist er zuweilen so schwach gebunden, dass bei vielen die geringste Störung der Affinität genügt, um sie unter heftiger Explosion zu zersetzen, so dass, wie Gmelin sagt, der Stickstoff die grösste Affinität zur Wärme zu haben scheint, d. h. das Bestreben besitzt, Gasform anzunehmen. Eine grosse Affinität besitzt er zu dem Wasserstoff, mit dem er das Ammoniak bildet, welche Verbindung häufig den Ausgangspunkt und das Endglied bei freiwilligen chemischen Zersetzungen zusammengesetzterer stickstoffhaltigerer Körper bildet. Interessant sind seine Verbindungen mit den Metallen. Br.

Stickstoff, oxydirtes, syn. Stickoxyd.

Stickstoffbenzid s. Azobenzid unter Benzol (2te Aufl. Bd. II, 1, 875).

**Stickstoffgas, Erkennung und Bestimmung.** Die Bestimmung des Stickstoffgases bei eudiometrischen Untersuchungen geschieht immer in der Weise, dass man alle anderen Gase zuerst durch die passenden Absorptionsmittel entfernt; das zurückbleibende sich in allen Beziehungen indifferent verhaltende Gas wird als Stickstoff berechnet (s. Analyse, volumetrische für Gase, Bd. I, S. 930).

Auch aus vielen Verbindungen lässt sich das Stickgas im isolirten Zustande abscheiden und als solches bestimmen, der Sauerstoff lässt sich den Verbindungen häufig durch Glühen mit Kupfer, Kalium u. dgl. entziehen (s. z. B. unter Stickoxydul).

Aus vielen Verbindungen lässt sich der Stickstoff in der Form von Ammoniak abscheiden, und als solches nach den bekannten Methoden bestimmen (s. Bd. I, S. 440).

Knop <sup>1)</sup> bestimmt den Stickstoffgehalt in Ammoniakverbindungen, so wie auch in organischen Körpern durch Zersetzung mittelst unterchloriger Säure in alkalischer Lösung, und misst das Stickstoffgas in einem Apparat, den er Azotometer nennt.

Der Stickstoff aus organischen Verbindungen wird theils als reines Stickstoffgas abgeschieden und gemessen, oder in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt (s. Analyse organische Bd. I, S. 867). Fe.

**Stickstoffkohle, Thierkohle,** die aus stickstoffhaltenden thierischen Körpern erhaltene Kohle, welche daher noch Stickstoff enthält.

**Stickstoffkohlenstoff oder Kohlenstoffstickstoff,** syn. mit Cyan.

Stickstoffluft, syn. Stickstoff.

**Stickstoffmetalle, Stickstoffverbindungen, Nitride Nitrete.** Der Stickstoff, dieser im freien Zustande durch seine chemische Indifferenz ausgezeichnete Körper, giebt mit den verschiedenen Elementen doch durch ihre Eigenschaften ausgezeichnete Verbindungen; wichtig sind besonders die Verbindungen mit Wasserstoff,

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1860, S. 243 u. 257.

mit Sauerstoff, mit Kohlenstoff das Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ausgezeichnet durch die Fähigkeit eine starke Base zu bilden, die Salpetersäure ( $\text{NO}_5$ ) eine starke Säure, das Cyan ( $\text{C}_2\text{N}$ ) ein den Halogenen ähnliches Radical; alle diese Verbindungen können, wenn auch zum Theil in geringer Menge aus atmosphärischem oder überhaupt aus freiem Stickstoff erhalten werden. Die Verbindungen von Stickstoff mit Bor, Phosphor u. dergl. sind ausgezeichnet durch ihr indifferentes Verhalten; die Verbindungen mit Chlor, Jod und Brom ausgezeichnet durch die leichte und heftige Zersetzung. Diese Verbindungen von Stickstoff mit Metalloiden zeigen sehr abweichende Erscheinungen, sie werden bei den betreffenden Elementen beschrieben.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Metallen sind namentlich erst seit den letzten Jahren untersucht; ihre Zusammensetzung ist verschieden, theils  $\text{RN}$ , oder  $\text{R}_2\text{N}$ , zuweilen  $\text{R}_3\text{N}$ , letztere entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem Ammoniak. Die Stickstoffmetalle entstehen hauptsächlich durch Einwirkung von Ammoniak auf die Oxyde oder Chloride der Metalle unter Bildung von Wasser oder von Chlorammonium; sie können sich nicht selten wohl auch direct aus atmosphärischem Stickstoff und den Metallen bilden im Moment, wenn diese aus ihren Oxyden durch Glühen mit Kohle abgeschieden werden, eine Erscheinung auf welche Wöhler seit 1849 aufmerksam gemacht hat. Ob sich Stickstoffmetalle auch auf elektrolytischem Wege am negativen Pol bilden, durch Zerlegen passender Metallsalze bei Gegenwart von Salmiaklösung, ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Die Stickstoffmetalle zeigen oft metallisches Ansehen, sie zersetzen sich beim Erhitzen meistens leicht, zuweilen sogar unter mehr oder weniger heftiger Explosion, manche Verbindungen widerstehen aber sehr hoher Temperatur. Durch starkes Erhitzen mit Wasserstoff oder Ammoniak werden sie häufig zu Metall reducirt; mit Wasser oder Kalihydrat erhitzt bilden sie oft Metalloxyde und Ammoniak an der Luft erhitzt, verbrennen sie; sie verbinden sich mit anderen Metallverbindungen, namentlich mit Metallamiden.

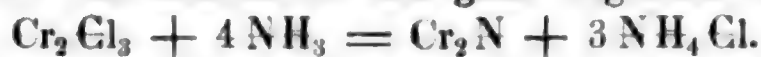
Stickstoffchrom,  $\text{Cr}_3\text{N}_2$  nach Schrötter,  $\text{Cr}_2\text{N}$  nach Ufer. Liebig<sup>1)</sup> erhielt zuerst diesen Körper durch Zersetzung von Chlorchromsäure mit Ammoniak, Schrötter<sup>2)</sup> stellte ihn aus Chromchlorid mit Ammoniak dar, und erkannte seine Bestandtheile; er gab in Folge eines Rechnungsfehlers dafür die Formel  $\text{Cr}_4\text{N}_5$ , die richtige Formel nach seinen Resultaten ist  $\text{Cr}_3\text{N}_2$  (Gmelin). Ufer<sup>3)</sup> hat in neuester Zeit diese Verbindung am genauesten untersucht, und wohl zuerst ganz rein dargestellt, er giebt die Formel  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Das Stickstoffchrom bildet sich beim Erhitzen von Chlorchromsäure oder Chromchlorid in Ammoniakgas, oder wenn man ein Gemenge von Chromchlorid und Salmiak in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Wird reine Chromsäure im Ammoniakgas erhitzt, oder chromsaures Kali mit Salmiak geglüht, so bildet sich nur Chromoxyd, es entsteht hierbei kein Chromstickstoff.

Zur Darstellung des Stickstoffchroms bringt man vollständig trockenes Chromchlorid in einer dünnen Schicht in eine Glasröhre, leitet trockenes Ammoniakgas darüber, und fängt erst dann an zu erhitzen,

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 359. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 148. — <sup>3)</sup> Inaugural-Dissertat. Göttingen; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 281.



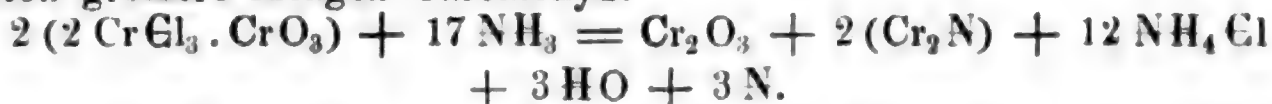
wenn das Ammoniak die atmosphärische Luft ganz vollständig ausgetrieben hat; man erhitzt dann so lange sich noch Salmiak bildet, wobei die Temperatur möglichst hoch gesteigert wird, und lässt zuletzt in einem Strom von trockenem Ammoniakgas erkalten. Das Chromchlorid wird beim Erhitzen in Ammoniakgas zuerst schön dunkelgrün (nach Ufer durch Verbindung beider Körper), bei stärkerem Erhitzen entweicht dann Salmiak und es bleibt schwarzes Stickstoffchrom zurück; dieser Körper enthält aber noch immer unzersetztes Chromchlorid beigemengt; man muss daher das Product zerreiben und von Neuem im Ammoniakgas erhitzen, und diese Operationen selbst mehrere Male wiederholen. Um die letzten Spuren Chromchlorid zu entfernen, behandelt Ufer das unreine Stickstoff mit Zinn und concentrirter Salzsäure, wobei sich etwas Chromchlorür bildet, das dann das Chromchlorid leicht löslich macht. Es bildet sich daher eine grüne Lösung; man filtrirt ab; wäscht den Rückstand gut aus, und trocknet ihn bei 100° C. Die Bildung des Chromstickstoffs hier giebt folgendes Schema:



Wenn man ein Gemenge von Chromchlorid mit Salmiak in einer Röhre in Wasserstoffgas erhitzt, aber auch erst nachdem alle Luft vollständig verdrängt ist, so geht Salzsäure fort und es bleibt Chromstickstoff zurück, aber immer gemengt mit Chromchlorid:



Da die Chromsäure durch Ammoniak zu Chromoxyd reducirt wird, so erhält man bei Anwendung von Chlorchromsäure neben Chromstickstoff grössere Mengen Chromoxyd:



Durch Erhitzen von Chlorchromsäure kann daher nicht reiner Chromstickstoff erhalten werden.

Der Chromstickstoff ist ein schwarzes, bei feiner Vertheilung braunes amorphes schweres Pulver, es ist leicht zerreiblich und beschmutzt die Finger.

Der Chromstickstoff ist ziemlich schwer zersetzbar, wird er in einem gut geschlossenen Tiegel längere Zeit bei Nickelschmelzhitze erhalten, wobei das Eindringen von Luft in den Tiegel möglichst abgehalten werden muss, so bleibt zusammengebackenes metallisches Chrom zurück, aber auch noch gemengt mit etwas Stickstoffchrom.

Wird das Nitret an offener Luft erhitzt, so zersetzt es sich unter Feuererscheinung, es verbrennt zu grünem Chromoxyd, während Stickstoff, nach Schrötter auch etwas Untersalpetersäure, entweicht. Beim Glühen in reinem Sauerstoffgas zeigt sich ein intensiv rothes Licht. Enthält das Präparat Chlorchrom beigemengt, so entweicht im Anfang beim Erhitzen auch Chlor, und lässt sich so erkennen.

Mit oxydirend wirkenden nicht flüchtigen Metalloxyden, wie Blei- und Kupferoxyd, gemengt und erhitzt verbrennt das Stickstoffchrom mit rothem Licht zu Chromoxyd, es entweicht Stickstoffgas, aber keine salpetrige Säure. Quecksilberoxyd ist ohne Wirkung, weil seine Zersetzung schon unter der Verbrennungstemperatur des Stickstoffchroms erfolgt.

Wasserstoffgas wirkt beim Glühen nicht zersetzend auf Stickstoffchrom. Auch beim Erhitzen mit Wasser in einem zugeschmolzenen

Glasrohr auf  $220^{\circ}\text{C}$ ., oder beim Ueberleiten von Wasserdampf in der Rothglühhitze zeigte sich keine Veränderung; es ist jedoch wahrscheinlich, dass bei hinreichend hoher Temperatur sich hier Metalloxyd und Ammoniak bilden, analog wie bei anderen Stickstoffmetallen.

Ammoniakgas wird durch Chromstickstoff bei anfangender Rothglühhitze in seine Bestandtheile zerlegt, ohne dass die Stickstoffverbindung eine Veränderung erleidet; diese merkwürdige Zersetzung zeigt sich auch bei Bereitung von Stickstoffchrom gegen Ende der Operation, welches sich daher dadurch erkennen lässt, dass hier Stickgas und Wasserstoffgas statt Ammoniak auftreten.

Wässrige Alkalien zersetzen das Stickstoffchrom nicht, auch nicht beim Erhitzen in verschlossenen Glasröhren auf  $190^{\circ}\text{C}$ .; selbst bei mehrstündigem Schmelzen mit reinem Kalihydrate bildet sich nur eine Spur chromsaures Kali. Aehnlich verhält es sich beim Schmelzen mit kohlsaurem Natron. Die Bildung von Ammoniak oder cyansaurem Salz war nicht zu bemerken.

Schmelzender Salpeter wirkt auf Stickstoffchrom sehr heftig ein, es findet Verpuffung statt unter rascher Entwicklung von Stickgas; hierbei entsteht zuerst Chromoxyd, dann chromsaures Salz. Chlorsaures Kali wirkt wie Salpeter, nur noch heftiger, hierbei bildet sich neben chromsaurem Kali auch etwas chromsaures Chromoxyd.

Chlorgas wirkt in der Kälte nicht auf Chromstickstoff ein; beim Erhitzen finden kleine Explosionen in der Röhre statt, wahrscheinlich in Folge der Bildung und Zersetzung von Chlorstickstoff. Beim stärkeren Erhitzen findet eine vollständige Zersetzung der Stickstoffverbindung statt, der Stickstoff entweicht als Gas, das Chrom sublimirt grösstentheils als violettes Chromchlorid; im Anfang der Operation sublimirt beim gelinden Erwärmen aber auch eine geringe Menge eines braunschwarzen Sublimats von Chromacichlorid.

Unterchlorigsaures Alkali löst das Stickstoffchrom unter Entwicklung von Stickgas als chromsaures Alkali. Trockenes Salzsäuregas wirkt auf Stickstoffchrom erst bei Rothglühhitze und dann nur langsam ein; es bildet sich hier Chlorammonium und Chromchlorid; es zeigt sich also gerade die entgegengesetzte Reaction von der, welche beim schwächeren Erhitzen vor sich geht, wo Chromchlorid und Salmiak Stickstoffchrom und Salzsäure geben (s. oben).

Wässrige Flusssäure wirkt weder in der Kälte noch beim Kochen auf Chromstickstoff ein. Ebenso indifferent verhalten sich die anderen wässerigen Säuren, selbst concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure wirken auch in der Wärme nicht ein; Königswasser löst es beim anhaltenden Kochen, aber schwierig vollständig; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte langsam aber ohne Gasentwicklung; die röthliche Lösung enthält Chromoxydsalz und Ammoniaksalz.

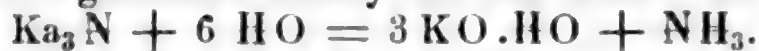
Stickstoffeisen. Diese Verbindung ist noch wenig gekannt. Leitet man trockenes Ammoniakgas über Eisendraht, so entweicht, nach Berthollet und nach Thénard, Stickgas und Wasserstoffgas, und das Eisen nimmt dabei kaum merkbar an Gewicht zu, während seine physikalischen Eigenschaften sich wesentlich verändert haben; es ist sehr spröde geworden, und liess sich zuweilen härten, ein anderes Mal war es aber sehr weich (Savart). Nach den Angaben einiger Chemiker nimmt das Eisen Stickstoff aus dem Ammoniak auf; nach

Despretz<sup>1)</sup> 7 bis 11,5 Proc., nach Buff<sup>2)</sup> 6 Proc., nach Regnault sogar 12 bis 13 Proc. (die Formel  $\text{Fe}_3\text{N}$  verlangt 14,3 Proc.); nach Letzterem entsteht das Stickstoffeisen besonders leicht bei Einwirkung von Ammoniak auf Eisenchlorür.

Das Stickstoffeisen ist weiss, krystallinisch, spröde, selbst zerreiblich, von 5,0 specif. Gewicht, und wird vom Magnet gezogen. Im Wasserstoff geglüht, bildet sich Ammoniak; beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure soll sich neben Wasserstoff auch Stickgas entwickeln, zugleich aber auch Ammoniaksalz bilden.

Stickstoffgold. Leitet man durch eine wässrige Lösung von Salmiak einen galvanischen Strom, während ein Platindraht als negativer, eine Chlorgoldkugel als positiver Pol dient, so setzt sich am Platin eine schwarze Substanz an von 10,3 specif. Gewicht, die beim Erhitzen in Gold und Stickgas zerfällt; 100 Gran gaben 1 Cubikzoll Gas.

Stickstoffkalium,  $\text{K}_3\text{N}$ . Wird Amid-Kalium bei abgehaltener Luft erhitzt, so entweicht Ammoniak, zum Theil zerlegt als Wasserstoff und Stickgas, und es bleibt Stickstoffkalium zurück. Es ist grünschwarz, nach stärkerem Glühen grauschwarz, giebt ein graues Pulver, ist wenig glänzend undurchsichtig spröde und bei Rothglühhitze schmelzbar, leitet die Elektrizität. Beim starken Glühen zerfällt es in Stickgas und Kalium; mit Wasser zersetzt es sich unter Erhitzen und starkem Aufbrausen und giebt geradeauf Kalihydrat und Ammoniak:



An der Luft entzündet das Stickstoffkalium sich leicht von selbst und verbrennt mit rother Flamme; beim Erhitzen mit Sauerstoff oder Quecksilberoxyd entwickelt es Stickgas.

Das Stickstoffkalium verbindet sich beim Erwärmen mit Phosphor oder Schwefel zu sehr brennbaren Körpern, welche mit Wasser zusammengebracht neben Kali und Ammoniak Phosphorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff bilden.

Stickstoffkadmium. Grove<sup>3)</sup> giebt an, dass bei der Elektrolyse von Salmiaklösung, wobei ein Platindraht als negativer, eine Kugel von Kadmium als positiver Pol diente, sich am Platin ein dunkelblaugrauer schwammiger nicht krystallinischer Körper ansetzt, der beim Erhitzen Stickstoff frei von Wasserstoff entwickelt; 100 Gran der Masse gaben 3,6 bis 5,0 Cubikzoll Stickgas.

Stickstoffkupfer,  $\text{Cu}_6\text{N}$  oder  $(\text{Cu}_2)_3\text{N}$ . Wird metallisches Kupfer in Ammoniakgas erhitzt, so entweicht Stickstoff und Wasserstoff, und es bleibt Kupfer zurück, welches aber in seinen physikalischen Eigenschaften wesentliche Veränderungen zeigt. Es ist verschieden gefärbt, grau, gelb, grünlich, rosenroth u. s. w.; es ist schiefrig und porös, das specifische Gewicht soll selbst auf 5,5 sinken. Danach muss man annehmen, dass sich zuerst ein Stickstoffkupfer bildete, welches aber sich sogleich wieder zersetzte. Auf elektrolytischem Wege soll sich, nach Grove, Stickstoffkupfer bilden in ähnlicher Weise wie bei Gold und Kadmium angegeben. Eine bestimmte Verbindung beider Elemente bildet sich, nach Schrötter, bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Kupferoxyd; man erhitzt durch Fällung mittelst Kali in der Hitze dar-

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLII, p. 122.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 375.

<sup>3)</sup> Philosph. Mag. J. Vol. XIX, p. 99; Pogg. Annal. Bd. LIV, S. 101.



gestelltes sehr feinvertheiltes Kupferoxyd in einer Glasröhre in einem Oelbad auf 250° C., während man einen Strom von trockenem Ammoniakgas mehrere Stunden lang darüber leitet. Das hierbei sich bildende Stickstoffkupfer enthält noch viel Kupferoxyd eingemengt; zu dessen Zersetzung ein öfteres Zerreiben und wiederholtes Behandeln mit Ammoniak nöthig ist, so lange sich bei der Einwirkung noch Wasser bildet. Um 20 Grm. Stickstoffkupfer zu bilden, musste das Oxyd 120 Stunden lang mit Ammoniakgas behandelt werden. Das Stickstoffkupfer wird zuletzt von beigemengtem Oxydul, nach Berzelius, durch Uebergiessen mit Ammoniak und kohlsaurem Ammoniak befreit.

Das Stickstoffkupfer ist, nach Schrötter, ein zartes grünschwarzes Pulver; nach Berzelius gereinigt ist es dunkelgrau. Das Stickstoffkupfer zersetzt sich, an der Luft erhitzt, bei etwa 300° C. unter lebhaftem Erglimmen, wobei Stickgas entweicht; in reinem Sauerstoffgas findet die Zersetzung schon bei einer niedrigeren Temperatur statt, in Kohlensäure oder Stickgas dagegen bei einer höheren Temperatur als in der Luft. Nach Berzelius zersetzt sich das mit Ammoniak gereinigte Stickstoffkupfer leichter und mit einer schwachen Verpuffung.

Das Stickstoffkupfer zerfällt in Chlorgas unter Erwärmung in Kupferchlorid und Stickgas, in Chlorwasserstoffgas unter Bildung von Kupferchlorid und Salmiak. Starke Salpetersäure wirkt sehr heftig oxydirend darauf ein, concentrirte Schwefelsäure entwickelt Stickgas und scheidet metallisches Kupfer ab. Verdünnte Säuren zerlegen die Verbindung langsam unter Bildung von Kupferoxydul- und Ammoniaksalz.

Die Bildung dieser Verbindung giebt folgendes Schema:



Man kann vielleicht annehmen, dass das Ammoniak zuerst das Metalloxyd zu Oxydul reducirt:



und dass dann aus Kupferoxydul und Ammoniak sich Stickstoffkupfer bildete:



Stickstoffmolybdän. Diese Verbindung bildet sich bei Einwirkung von Ammoniak oder Salmiak auf Molybdänsäure oder Molybdänchlorid, gemengt mit anderen Verbindungen, namentlich mit Amiden. Tuttle<sup>1)</sup> und Uhrlaub<sup>2)</sup> haben sich mit Untersuchung der Zersetzungsproducte beschäftigt. Wöhler<sup>3)</sup> hatte zuerst gezeigt, dass, wenn man in das zugeschmolzene Ende eines längeren Glasrohrs zuerst Molybdänchlorid bringt und dann Salmiak, darauf das Glasrohr allmählig bis zum Glühen, und am leeren Theil anfangend, erhitzt, so dass zuletzt die beiden Salze verflüchtigt werden, sich eine halbmetailischglänzende Masse bildet, die Molybdänstickstoff enthält, ob vielleicht auch Molybdänamide ist nicht bestimmt.

Uhrlaub hat verschiedene Stickstoffmolybdäne theils frei theils in Ver-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 285; Chem. Centralbl. 1857, S. 430.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CI. S. 605; Chem. Centralbl. 1858, S. 141; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 194. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 258; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 158.

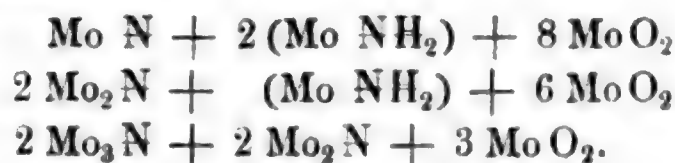
bindung mit Molybdänamid dargestellt. Beim Erhitzen von Molybdänchlorid in Ammoniakgas bei allmählich erhöhter, zuletzt bis zum Glühen steigender Temperatur bleibt ein grauer Rückstand, Trimolybdännitret, dessen Zusammensetzung  $\text{Mo}_3\text{N}$  ist; zuweilen war dieses Nitret auch gemengt mit Binitret,  $\text{Mo}_2\text{N}$ . Eine Verbindung des letzteren mit einem Amid  $= 4(\text{Mo}_2\text{N}) + \text{MoNH}_2$ , bildet sich beim Erhitzen von Molybdänchlorid in Ammoniakgas bis zum schwachen Glühen.

Das Einfach-Molybdännitret mit Molybdänamid,  $4(\text{MoN}) + \text{MoNH}_2$ , bleibt bei nicht zu starkem Erhitzen von Molybdänchlorid in Ammoniakgas zurück als eine schwarze blasige schlackenartige Masse, die durch rasches Abwaschen mit Wasser von dem beigemengten Salmiak gereinigt wird.

Die bei gewöhnlicher Temperatur aus Molybdänchlorid und Ammoniakgas entstehende Verbindung zerfällt in der Wärme in Salmiak und ein Amid,  $\text{MoNH}_2$ , das durch weiteres Erhitzen zum Theil in Wasserstoff und  $\text{MoN}$  zerfällt; beim Erhitzen dieser Verbindung bildet sich aber unter Entwicklung von Stickgas auch  $\text{Mo}_2\text{N}$  und  $\text{Mo}_3\text{N}$ .

Alle diese Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten; mit Kalihydrat geschmolzen entwickeln sie Ammoniak; in Sauerstoff erhitzt verbrennen sie; bis zum Weissglühen in Ammoniakgas erhitzt hinterlassen sie Metall.

Beim Erhitzen von Molybdänsäure in Ammoniakgas findet Reduction statt, und es bilden sich verschiedenartige Verbindungen; aber erst die bei heller Rothglühhitze entstehenden Producte enthalten Stickstoffmolybdän, zugleich Amid und Oxyd; die nacheinander bei steigender Temperatur hier entstehenden Producte haben, nach Uhrlaub, folgende Zusammensetzung:



Es geht also bei höherer Temperatur mehr und mehr Stickstoff fort und es entsteht zuletzt die metallreichste Verbindung  $\text{Mo}_3\text{N}$ .

Auch Molybdänsäure wird bei starkem Glühen in Ammoniakgas zu Metall reducirt. Beim Glühen von molybdänsaurem Ammoniak mit Salmiak unter einer Decke von Chlornatrium bleibt eine Stickstoffverbindung zurück.

Stickstoffnatrium,  $\text{Na}_3\text{N}$ , soll wie die entsprechende Kaliumverbindung durch Erhitzen vom Natriumamid erhalten werden.

Stickstoffnickel bildet sich, nach Grove, ähnlich wie die Kadmiumverbindung auf elektrolytischem Wege.

Stickstoffniob wird durch Erhitzen von Niobchlorid in Ammoniakgas erhalten; nach dem Auswaschen des hierbei gebildeten Salmiaks bleibt das Stickstoffniob als ein dunkelschwarzes Pulver zurück. Wird Ammoniakgas über Niobsäure bei Rothglühhitze geleitet, so bildet sich auch Stickstoffniob, nur bleibt hier immer unzersetzte Niobsäure beigemengt. Das Stickstoffniob leitet die Elektrizität, es wird von Salpetersäure und selbst von Königswasser nicht angegriffen, von einem Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure wird es unter Entwicklung von rothen Dämpfen zersetzt. An der Luft erhitzt verbrennt es mit

lebhaftem Glanze zu Niobsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt es Ammoniak (H. Rose<sup>1)</sup>).

Stickstoffquecksilber,  $\text{Hg}_3\text{N}$ , zuerst von Plantamour<sup>2)</sup> dargestellt, später auch von Hirzel<sup>3)</sup> untersucht. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd; man verwendet hier durch Kali aus Quecksilberchlorid gefälltes und gut ausgewaschenes Oxyd, welches, nach Hirzel, am besten bei 40° bis 50° C. getrocknet wird. Man leitet über solches in einer Glasröhre befindliches Oxyd trockenes Ammoniakgas zur Verdrängung aller Luft, und erhitzt dann allmähig auf 100° C., nach Hirzel zuletzt auf 120° C., nach Plantamour auf 150° C., wobei sich Wasser entwickelt und Stickstoffquecksilber zurückbleibt:



Das Stickstoffquecksilber lässt sich wie ein tertiäres Ammoniak ansehen, in welchem 3 Hg an die Stelle von 3 H getreten sind, es ist also Trimercuramin.

Es ist ein dunkelflohbraunes Pulver. Es verpufft mit weissem Licht beim Schlagen mit dem Hammer sowie beim Reiben mit einem Glasstabe, oder beim Erhitzen fast so heftig wie Jodstickstoff; doch erst bei stärkerem Stoss und bei höherer Temperatur als dieses. Auch in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure verpufft es heftig, wobei ein weisses Pulver zurückbleibt. Mit Wasser übergossen, zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 24 Stunden unter Zurücklassung eines weissen Pulvers; eine ähnliche Zersetzung erleidet es an feuchter Luft. Mit Kupferoxyd vorsichtig gemengt giebt es beim Erhitzen Quecksilber und Stickgas. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Stickstoffquecksilber unter Erwärmung, nach Plantamour bilden sich salpetersaure Salze von Ammoniak und Quecksilberoxyd, nach Hirzel entsteht ein weisser unlöslicher Körper, in der Lösung findet sich, nach ihm, kein Quecksilbersalz; auch verdünnte Salpetersäure zersetzt das Stickstoffquecksilber in der Wärme. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es erst beim Kochen, wobei basisches Quecksilberoxydsalz zurückbleibt, während Quecksilberoxyd- und Ammoniaksalz sich lösen. Concentrirte Salzsäure zischt beim Berühren mit Stickstoffquecksilber, es bildet sich Salmiak und Quecksilberchlorid. Durch concentrirte Kalilauge wird es in der Kälte langsam, in der Wärme schneller zu Ammoniak und Quecksilberoxyd. Mit Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak wird es in ein gelblich weisses Pulver verwandelt.

Die verschiedenen Amidverbindungen des Quecksilbers kann man, nach Rammelsberg und Hirzel, ansehen als Verbindungen von Trimercuramin neben Quecksilbersalzen enthaltend (s. unter Quecksilberbasen Bd. VI, S. 754).

Stickstoffselen bildet sich beim Sättigen von Selenchlorid,  $\text{SeCl}_2$ , mit trockenem Ammoniakgas; bei gewöhnlicher Temperatur ist die Einwirkung hierbei so heftig, dass neben freiem Selen Wasserstoff, Salmiak und Stickstoff entsteht. Leitet man mit Wasserstoffgas verdünntes vollkommen trockenes Ammoniak zu Chlorselen, das in einer

<sup>1)</sup> Ber. d. Berl. Akad. 1859, S. 12; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 140; Chem. Centralbl. 1859, S. 204. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 115; Berz. Jahresber. Bd. XXI, S. 90. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 258; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 419.



Kältemischung abgekühlt ist, so bildet sich eine braune Masse, die in Wasser geschüttet ein lebhaft ziegelrothes Pulver zurücklässt ein Gemenge von Stickstoffselen mit reinem Selen. Wird dieses Gemenge im Vacuum getrocknet, und dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so bleibt Stickstoffselen,  $\text{Se}_2\text{N}$  wahrscheinlich (vielleicht enthält es auch Wasserstoff und ist dann vermuthlich  $\text{Se}_6\text{N}_3\text{H}$  oder  $(\text{Se}_2\text{N})_2 + \text{Se}_2\text{HN}$ ), als ein orangegelbes Pulver zurück; es verändert sich noch nicht bei  $150^\circ\text{C}$ ., explodirt aber beim Erhitzen auf  $200^\circ\text{C}$ ., so wie bei dem leisesten Druck, so wie beim Eintragen in Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas, und beim Benetzen mit wässriger concentrirter Salzsäure. In einer zugeschmolzenen Glasröhre mit Wasser auf  $150^\circ$  bis  $160^\circ\text{C}$ . erhitzt verwandelt es sich in Ammoniak, selenige Säure und freies Selen; die gleichen Producte bilden sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure; in Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen vollständig; mit Kalilauge erhitzt giebt es selenigsaures Kali neben Selenkalium und Ammoniak; unterchlorigsaures Natron oxydirt es unter Entwicklung von Stickgas zu selensaurem Natron. (Espenschied<sup>1)</sup>).

Stickstoffsilber. Man ist zum Theil der Ansicht, dass das Berthollet'sche Knallsilber (s. Bd. VII, S. 962) nicht Silberoxyd-Ammoniak, sondern ein Silberamidür oder Stickstoffsilber, vielleicht  $\text{Ag}_3\text{N}$  sei.

Stickstofftantal<sup>2)</sup> wahrscheinliche Formel  $\text{Ta}_3\text{N}_2$ . Wird am reinsten erhalten durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Tantalchlorid bei einem zuletzt bis zum Rothglühen gehenden Erhitzen. Weniger rein wird das Stickstofftantal beim Erhitzen von Tantalsäure in Ammoniakgas erhalten. Beim Glühen desselben in Cyangas bildet sich neben Stickstofftantal auch Cyantantal, der grössere Theil der Säure bleibt aber unzersetzt.

Das Stickstofftantal ist ein schwarzes unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver, es nimmt beim Reiben Metallglanz an, leitet die Elektricität; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniakgas; weder Salpetersäure noch Königswasser, nur eine Mischung von Flusssäure mit Salpetersäure greift es an.

Stickstofftitan. Titan und Stickstoff können sich unter verschiedenen Umständen und in verschiedener Menge mit einander verbinden; auffallend ist namentlich die Erscheinung, dass Titan wenigstens im Augenblick der Abscheidung sich direct mit freiem Stickgas so leicht verbindet, eine Erscheinung, auf die Wöhler<sup>3)</sup> aufmerksam machte, dem wir auch hauptsächlich die Kenntniss dieser Verbindungen verdanken. Verbindungen von Titan und Stickstoff entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Titanchlorid oder Titansäure, sowie beim Erhitzen von Fluortitankalium mit Natrium oder Aluminium in einer Atmosphäre von Stickgas. Beim Erhitzen von Titansäure in Wasserstoffgas und Stickgas bildet sich dagegen kein Titanstickstoff; wird Titansäure mit Kohle bei Gegenwart von Stickgas erhitzt, so

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 375; Bd. CXIII, S. 101; Chem. Centralbl. 1860, S. 326. — <sup>2)</sup> Ber. d. Berl. Akad. 1857, S. 16; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 399; Pogg. Annal. Bd. C, S. 146; Jahresber. v. Kopp 1857, S. 183. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 43; Pharm. Centralbl. 1849, S. 823; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIX, p. 175; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 267.

bildet sich eine Verbindung von Stickstoftitan mit Titancyanür (siehe d. Art.).

Einfach-Stickstoftitan,  $\text{TiN}$ , bildet sich beim starken Erhitzen von Titansäure in trockenem Ammoniakgas. Es ist ein dunkelviolett Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, ähnlich wie gepulverter sublimirter Indigo. Erhitzt man ganze Stücke von Titansäure, so bildet das Stickstoftitan dunkelviolett kupferfarbene metallisch glänzende Stücke, die Umwandlung ist aber gewöhnlich dann nur auf der Oberfläche erfolgt. Krystalle von Rutil werden beim Erhitzen in Ammoniak auf der Oberfläche dunkelkupferroth, im Innern schwarz.

Zweidrittel-Stickstoftitan,  $\text{Ti}_3\text{N}_2$ , früher für reines Titan gehalten, entsteht beim Erhitzen von Titanchlorid-Ammoniak in einem nur locker und bis zur Hälfte damit angefüllten Glasrohr in einem Strom von Ammoniakgas; die Hitze wird zuletzt bis nahe zum Schmelzen gesteigert, worauf man im Ammoniakstrome erkalten lässt. Die Verbindung ist ein indigblaues Pulver, wo es dem Glase anliegt goldglänzend oder kupferroth. Im Chlorgas verbrennt dieser Körper zu Titanchlorid; beim Erhitzen im Wasserdampf oder beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Ammoniakgas.

Wird das Zweidrittel-Stickstoftitan in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, so entweicht Ammoniak; und es bleibt Dreifünftel-Stickstoftitan,  $\text{Ti}_5\text{N}_3$ , zurück; man kann diesen Körper als eine Verbindung von  $\text{Ti}_3\text{N}$  und  $2\text{TiN}$  ansehen. Seine Entstehung ist diese:



Ist das kupferrothe Nitret,  $\text{Ti}_3\text{N}_2$ , in glänzenden Blättchen angewendet, so bildet die neue Verbindung schöne messinggelbe fast goldfarbige stark metallglänzende Blättchen, pulverförmig ist sie bronzefarben metallisch schimmernd.

Wird Titansäure in einem Strom von Cyangas oder Blausäuredampf erhitzt, so bildet sich ein metallglänzendes mit Kohle innig gemengtes Stickstoftitan.

Ein Stickstoftitan  $\text{Ti}_2\text{N}$  ist bis jetzt noch nicht dargestellt.

Rose stellte Stickstoftitan dar durch Erhitzen eines Gemenges von Chlortitan-Ammoniak mit Natrium in einem Kolben mit langem Halse über der Lampe; die Reduction erfolgt unter Feuererscheinung, während auch ein Theil der Ammoniak-Verbindung unzersetzt sublimirt; nach dem Erkalten wird mit Salzsäure haltendem Wasser ausgewaschen, wobei das Stickstoftitan zurückbleibt als blauschwarzes Pulver, das durch den Druck Metallglanz annimmt und kupferfarben wird.

Wöhler und Deville <sup>1)</sup> erhielten Stickstoftitan, indem sie Fluortitan-Kalium und -Natrium in einer Atmosphäre von Stickgas erhitzen; nach dem Erkalten in Stickgas wird mit Salzsäure ausgekocht, wobei dann ein dunkelbraunes Pulver zurückbleibt, das aus mikroskopischen metallglänzenden messinggelben Blättchen und Prismen bestand.

Wird Chlortitan durch ein bis zum starken Glühen erhitztes Glasrohr geleitet, in welchem vorn Stücke von Chlorammonium liegen, das sich gleichzeitig mit verflüchtigt, so bildet sich sogleich Chlorwasser-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 230; Bd. CV, S. 108; Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 92 et 97; Chem. Centralbl. 1857, S. 772; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 174.

stoff und Stickstofftitan, welches letztere die innere Wand des Glasrohrs metallischglänzend kupferfarben überkleidet.

Auch beim Erhitzen von Fluortitankalium, Chlornatrium und Chlorkalium mit Aluminium, sowie beim Erhitzen von Titanchlorid und Wasserstoffgas bei Gegenwart von Stickgas mit Aluminium bildet sich Stickstofftitan.

Die verschiedenen Stickstofftitan-Verbindungen geben mit Kalihydrat erhitzt Ammoniak, und verbrennen mit leicht reducirbaren Metalloxyden gemengt in der Hitze unter heftiger Feuererscheinung.

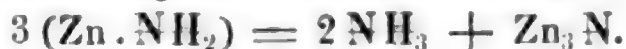
Stickstoffvanadin. Diese Verbindungen, von Uhrlaub <sup>1)</sup> dargestellt und untersucht, bilden sich bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Vanadinchlorid, sowie auf Vanadinsäure und Vanadinsuboxyd; die reinen Nitrete wurden aus dem Chlorid dargestellt, hierbei nimmt das Metall um so mehr Stickstoff auf je niedriger die Temperatur ist.

Wird Vanadinchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhitzt, so bildet sich Chlorammonium und eine schwarze Masse, die durch Auswaschen mit Ammoniak haltendem Wasser gereinigt, und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wird. Bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt, ist dieser Körper Einfach-Vanadinstickstoff,  $\text{VaN}$ ; bei schwacher Glühhitze entsteht Halb-Vanadinstickstoff,  $\text{Va}_2\text{N}$ ; bei noch höherer Temperatur entsteht Eindrittel-Vanadinstickstoff,  $\text{VaN}_3$ . Diese Körper entwickeln an der Luft erhitzt sowie beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak; dasselbe bildet sich auch bei Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron. Salpetersäure wirkt erst in der Wärme, aber dann sehr lebhaft ein. Bei Weissglühhitze werden diese Stickstoffvanadine durch Ammoniak zu Metall reducirt.

Stickstoffwolfram wird wie das Stickstofftitan durch Einwirkung von Chlorammonium auf Chlорwolfram in der Hitze gebildet, wobei es sich als ein halbm metallglänzender schwarzer Körper abscheidet, der beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäure verbrennt; mit Kali geschmolzen, Ammoniak entwickelt (Wöhler <sup>2)</sup>).

Stickstoffzink soll sich, nach Grove, bei der Elektrolyse von Salmiak haltendem Wasser bilden, wenn Zink als positiver und Platin als negativer Pol diene.

Eindrittel-Stickstoffzink,  $\text{Zn}_3\text{N}$ , bildet sich, nach Frankland <sup>3)</sup>, neben Ammoniak bei Rothglühhitze aus Zinkamid:



Dieses Zinknitret ist ein graues Pulver, das mit wenig Wasser befeuchtet sich bis zum Glühen erhitzt, und in Ammoniak und Zinkoxyd zerfällt; bei Abschluss der Luft geglüht, ist es unschmelzbar und nicht flüssig.

Stickstoffzirkonium. Zirkon zeigt, nach Mallet <sup>4)</sup>, zum Stickstoff eine so grosse Verwandtschaft, wie Titan, Bor u. a.; Zirkon in einem starken Strom von Ammoniak hinreichend stark geglüht, giebt einen braunen oder schwarzen Körper, der Stickstoffzirkon enthält. Als amorphes Zirkonmetall in einem gerissenen Kalktiegel mit Aluminium geschmolzen war, so hinterliess die dunkelgraue poröse

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 134; Chem. Centralbl. 1858, S. 166; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 169. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 258. — <sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1857, S. 835; Philos. Mag. [4.] Bd. XV, S. 149. — <sup>4)</sup> Sillim. Amer. Journ. T. XXVIII, p. 346; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 381.



Masse nach dem Behandeln mit Salzsäure goldglänzende mikroskopische Würfel, welche weder von Königswasser noch von wässerigen Alkalien verändert wurden, beim Schmelzen mit Kalihydrat aber Ammoniak entwickelten.

Fe.

Stickstoffoxyd, syn. Stickoxyd.

Stickstoffoxydul, Stickoxydul, oxydirtes oder oxydulirtes Stickgas, dephlogistisirtes Salpetergas, Lustgas, Wonnegas, *Protoxyde d'azote*, *Oxyde nitreux*, *Gas oxyde d'azote*. Formel: NO, wahrscheinlich:  $N_2O_2$ .

Das Stickstoffoxydulgas wurde 1776 von Priestley entdeckt, später von Berthollet, von mehreren holländischen Chemikern und namentlich von Davy genauer untersucht. — Dieses Gas kommt nicht frei in der Natur vor, sondern wird künstlich stets durch Zersetzung einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs erhalten.

Zu seiner Darstellung eignet sich am besten das salpetersaure Ammoniumoxyd, welches man zu diesem Zwecke in einer Retorte oder einem Kolben über der Spirituslampe oder einer leicht zu regelnden schwachen Gasflamme schmilzt. Bei  $170^{\circ}C$ . fängt das Salz scheinbar an zu sieden, indem es sich allmählig vollständig in Stickoxydulgas und Wasser zerlegt:  $NH_4O.NO_3 = N_2O_2 + 4H_2O$ <sup>1)</sup>.

Wird bei dieser Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks die Temperatur zu rasch gesteigert, so wird die Zersetzung sehr heftig, auch erleidet hierbei ein Theil des Stickoxyduls eine weitere Zerlegung und das aufgefangene Gas wird durch freien Stickstoff verunreinigt. Auch kann bei unvorsichtiger Erhitzung die Zersetzung unter Explosion erfolgen. Bei vorsichtiger Erhitzung liefert 1 Pfd. des trockenen Salzes an 4 Cubikfuss Stickoxydulgas. Enthielt jedoch das Salz etwas Salmiak, so ist das Gas chlorhaltig.

Das Gas wird von kaltem Wasser in ziemlicher Menge absorbirt, weshalb man es über  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}C$ . warmen Wasser auffängt.

Nächst dieser Darstellung ist, nach Grotthuss und Pleischl, die einfachste Erzeugung des Stickoxyduls die, dass man in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, welche vorher noch mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, Zink auflöst. Auch kann man aus dem Stickoxydgas durch Sauerstoffentziehung mittelst einer Anzahl leicht oxydirbarer Körper, als granulirtes Zink, feuchte Eisenfeilspäne, fein vertheiltes Schwefeleisen, Schwefelleber u. s. w., Stickoxydul erhalten, indem man Stickoxydgas nur über diese Körper einige Zeit abgeschlossen stehen lässt.

Das Stickoxydulgas ist farblos und besitzt einen schwach süßlichen nicht unangenehmen Geruch und Geschmack. Es hat ein specif. Gewicht von 1,527 (berechnet zu 1,524), danach sind in 1 Vol. desselben 1 Vol. Stickstoff und  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff enthalten. Es kann, wenn es ganz frei von Chlor und Stickoxydgas ist, ohne alle Unbequemlichkeit und ohne nachtheilige Folgen eingeathmet werden. Es wird in der Lunge rasch absorbirt und während des Blutkreislaufs hierbei zer-

<sup>1)</sup> Die Bildung des Stickoxyduls aus dem Ammoniaksalz ist analog der Bildung der Nitrile, z. B. des Benzonitrils ( $NH_4O.C_{14}H_5O_3 = C_{14}H_5N + 4H_2O$ ); es fragt sich ob das Stickoxydul unter Einfluss von wässerigen Alkalien u. s. w. auch wieder Salpetersäure und Ammoniak giebt.

Fe.

setzt, so dass es in intensiver Weise die Respiration unterhält. Wahrscheinlich in Folge dessen wirkt es vorübergehend erheiternd, aufregend und selbst berauschend (woher sein Name Lustgas). Es wird angegeben, dass Thiere bald in Folge der andauernden Berausung darin starben. Hasen und wilde Kaninchen können aber selbst eine halbe bis eine Stunde lang ohne bleibenden Nachtheil dem Lustgas ausgesetzt werden. Diese Thiere werden Anfangs sehr munter, verlieren ihre Scheu, beginnen zu fressen, sie fangen aber bald an zu wanken und eine förmliche Lähmung der hinteren Extremitäten folgt. Die Thiere hauchen hierbei auffallend viel Kohlensäure aus und nehmen rasch an Gewicht ab, so dass also der Stoffwechsel durch die Respiration dieses Gases sehr beschleunigt wird. L. Zimmermann ist der Ansicht, dass der Rausch und die Lähmung vielleicht auf Rechnung von freier Kohlensäure im Blut zu setzen sei. Davy hat zuerst diese interessante Eigenschaft des Gases an sich wahrgenommen. Ein halber bis ein Cubikfuss dieses Gases soll hinreichen, bei einem Menschen die erwähnte Wirkung hervorzubringen, doch muss man vorsichtig damit sein und namentlich für diesen Zweck auf seine vollständige Reinheit sehen. Verunreinigungen ist wohl die verschiedene und oft sehr nachtheilige Wirkung zuzuschreiben, die einzelne Beobachter an sich wahrgenommen haben. Bis jetzt ist dieses Gas zwar noch nicht officinell, es verdiente aber in die Medicin eingeführt zu werden. Versuche, die man in Amerika bei melancholischen Personen angestellt hat, sollen günstige Resultate ergeben haben.

Die Respiration dieses Gases führt man am besten so aus, dass man eine grosse Blase von Goldschlägerhaut damit anfüllt (in vulcanisirtem Kautschuk nimmt es den unangenehmen Geruch und Geschmack desselben an) und es durch eine 10 Linien im Durchmesser haltende Röhre ein- und ausathmet. Das Volumen in der Blase nimmt rasch in Folge der Absorption ab. Bei Wedgwood, H. Davy und mehreren Anderen erregte es angenehme, bis zur grössten Fröhlichkeit und Trunkenheit und endlich bis zur Bewusstlosigkeit steigende Gefühle, auf welche Erschöpfung folgte; Bei Thénard Blässe und Schwäche bis zur Ohnmacht; bei Vauquelin sehr unangenehme Erstickungszufälle; bei Proust Verwirrung des Gesichts, Doppelsehen, Angst, Ohnmacht; bei Cardone Schmerz in den Schläfen, Doppelsehen und Taubheit, starker Schweiss über den ganzen Körper, erst seifenartigen, dann süsslichen und später säuerlichen Geschmack, grosse Erregtheit und zuletzt Melancholie und Schläfrigkeit. Bei einer anderen Person erzeugte es sogar Raserei, die sich erst nach einigen Tagen nach einem Veitstanz verlor.

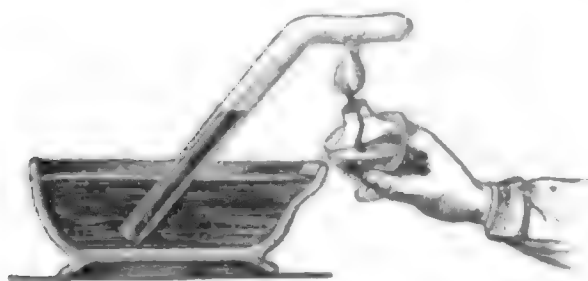
Durch die meisten brennenden Körper wird es leicht zersetzt, indem sie mit grosser Lebhaftigkeit oft wie in reinem Sauerstoff darin fortbrennen. Ein glimmender Holzspan oder eine glimmende Kerze entzünden sich in dem Gase und brennen mit grossem Glanz, so dass dieses Gas hierdurch leicht mit Sauerstoff verwechselt werden kann. Eben entzündeter Schwefel verlischt gewöhnlich darin, ist er aber vorher stärker erhitzt, namentlich seine Unterlage, so brennt er wie im Sauerstoff mit blasser blauer Flamme darin fort. Ein Gemenge von Stickoxydulgas und Wasserstoff bildet eine Knallluft, die sich durch eine Flamme oder den elektrischen Funken entzünden lässt. Platinschwamm erglüht darin und vereinigt den Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser, während

Stickgas übrig bleibt. Ebenso wie Wasserstoff verhalten sich die anderen brennbaren Gase gegen das Stickoxydulgas. Unter diesen zeigt das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ein interessantes und lehrreiches Verhalten. Es kann nämlich dieses Gas ohne Entzündung mit dem Stickoxydul gemischt werden, tritt aber atmosphärische Luft hinzu, so erfolgt sofort eine heftige Explosion, welcher Versuch in einer kleinen starken Glasflasche von nur einigen Cubikzoll Inhalt ohne Gefahr ausgeführt werden kann (Berzelius). Es beweist dieser Versuch, dass das Stickoxydul für sich nicht im Stande ist, das Phosphorwasserstoffgas zu zersetzen, indem der Sauerstoff darin chemisch gebunden ist, während die geringste Menge freier Sauerstoff aus der Luft genügt, diese Zersetzung einzuleiten.

In der Glühhitze wird es in seine Elemente unter Bildung einer geringen Menge salpetrigsaurer Dämpfe zerlegt. Kalium und Natrium oxydiren sich darin unter Zurücklassung eines gleichen Volumens reinen Stickgases.

Diesen interessanten Versuch führt man am besten so aus, dass man, wie Fig. 46 zeigt, in eine graduirte starke, oben in einen stumpfen Winkel gebogene und verschlossene Glasröhre etwa 10 C.C. reines trockenes Stickoxydulgas einleitet. Alsdann führt man eine Kaliumkugel an einem dünnen Eisendraht befestigt in das Gas ein und

Fig. 46.



erhitzt diese durch die Röhre hindurch mittelst einer Spiritusflamme, während man die Röhre mit der linken Hand sehr fest hält. Es verbrennt nämlich das Kalium unter heftiger Erschütterung der Röhre, so dass bei schlechter Befestigung der Röhre diese leicht aus der Quecksilberwanne geschleudert werden kann. Nimmt man nur 10 C.C.

Gas, so hat man nicht zu befürchten, dass die Röhre zerspringt, oder Gas unten aus der Röhre während der ersten Detonation entweicht. Auch durch Verbrennen des Stickoxydulgases mit Wasserstoff im Eudiometer lässt sich dessen Zusammensetzung leicht nachweisen.

Wasser absorbirt, nach Saussure nahezu ein gleiches Volumen Stickoxydul und nimmt dadurch den Geruch und Geschmack des Gases an, ohne aber beim Genuss desselben gleiche Wirkungen wie dieses beim Einathmen hervorzubringen. Alkohol, flüchtige und fette Oele nehmen mehr davon auf. Nach Carius<sup>1)</sup> absorbirt 1 Volumen Wasser von 0° C. = 1,30 Volumen Gas, 1 Volumen Alkohol von 0° C. = 4,17 Volumen Gas (s. unter Absorption, 2. Aufl. Bd. I, S. 37).

Das Stickoxydulgas wird durch Druck und Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Nach Faraday<sup>2)</sup> bedarf es bei 0° C. eines Drucks von über 30 Atmosphären hierzu, während bei — 40° C. ein Druck von 10 Atmosphären hinreicht, bei — 77° C. genügen 7 Atmosphären Druck und bei — 88° C. beginnt es sich ohne äusseren Druck zu condensiren, indem bei — 87,9° C. der Siedepunkt des flüssigen Stick-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 129; Pharm. Centralbl. 1855, S. 438; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 280. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 157.



oxyduls liegt. Den Erstarrungspunkt giebt Faraday zu  $-100^{\circ}\text{C}$ . an. Beim Verdampfen von flüssigem Stickoxydul mit Schwefelkohlenstoff im Vacuum soll die Temperatur auf  $-140^{\circ}\text{C}$ . gefallen sein (Natterer).

Dumas<sup>1)</sup> nahm die Verdichtung mit Leichtigkeit in dem Natterer'schen Kohlensäure-Verdichtungs-Apparat vor<sup>2)</sup>.

Das flüssige Stickstoffoxydul hat ein specif. Gewicht von 1,433 bei  $0^{\circ}\text{C}$ . gegen Wasser von  $0^{\circ}\text{C}$ .; es dehnt sich beim Erwärmen von  $0^{\circ}$  auf  $40^{\circ}\text{C}$ . von 1,000 Vol. auf 1,085 Vol. aus (Andréeff). Es zeigt in seinem physikalischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit der flüssigen Kohlensäure. Oeffnet man den Hahn der Verdichtungsflasche so erstarrt der zuerst entweichende Theil in Folge der durch die Ausdehnung entzogenen Wärme zu einer schneeähnlichen Masse, die auf der Hand schmilzt, dann plötzlich verdampft und hier eine Blase wie durch Brand entstanden erzeugt. Der zurückbleibende flüssige Theil kühlt sich soweit ab, dass er in der Wärme in schlecht leitenden Gefässen, wie in Glas, längere Zeit, bis zu einer halben Stunde hingestellt werden kann. Metalle, welche man darin eintaucht bringen durch Wärmezuleitung ein Zischen hervor, wie glühende Metalle in Wasser. Kalium und Natrium schwimmen ohne Einwirkung darauf herum, ebenso verhalten sich Kohle, Schwefel, Jod und selbst Phosphor, während glühende Kohle mit grossem Glanz darauf verbrennt. Aether und Alkohol kann damit gemischt werden, während Wasser sofort damit fest wird, dann aber durch plötzliche Gasentwicklung explodirt. Schwefelsäure und Salpetersäure werden ebenfalls damit sofort fest. Faraday führt an, dass, wenn man flüssiges Stickoxydul in flüssige Kohlensäure giesst, letzteres die Wirkung eines warmen Bades ausübt, indem ersteres sofort darauf in heftiges Sieden ausbricht. Br.

Stickstoffphosphorsäure. Zersetzungsproducte des Chlorphosphorstickstoffs durch Wasser (s. Bd. VI, S. 455 u. 457). Nach Schiff<sup>3)</sup> ist die Deutostickstoffphosphorsäure vielleicht identisch mit Phosphaminsäure, und diese hat nach ihm wahrscheinlich die Formel  $\text{NH}_2\text{PO}_4 = \text{HO}.\text{PO}_3\text{NH}$  oder  $\left. \begin{matrix} \text{NH}.\text{PO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ .

Stickstoffsäure, syn. Salpetersäure.

Stickstoffschwefelsäuren s. Schwefelstickstoffsäuren (Bd. VII, S. 679).

Stickstoffverbindungen s. Stickstoffmetalle.

*Sticta pulmonacea*, Lungenmoos. Ein früher nicht selten gegen Lungenübel (daher der Name) gebrauchtes Lichen, das einen eigenthümlichen Bitterstoff enthält, der nach Weppen ein weisses Pulver ist, das sich wenig in Wasser oder Aether, leicht in heissem Alkohol löst; die Lösung ist schwach sauer, wird durch Säuren, durch

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 224. — <sup>2)</sup> Doch ist hier grosse Vorsicht nöthig; in Darmstadt soll bei Verdichtung dieses Gases eine heftige Explosion eingetreten sein, und den schmiedeeisernen Apparat zertrümmert haben. —

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 168; Chem. Centralbl. 1857, S. 865.

Bleizucker und Silbersalz gefällt. Weppen<sup>1)</sup> hielt den Bitterstoff für gleich mit Cetrarin; nach Knop und Schnedermann<sup>2)</sup> ist die Säure der *Sticta pulmonacea*, die Stictinsäure, bestimmt verschieden von der Cetrarsäure, obgleich sie nach Eigenschaften und Zusammensetzung derselben nahe steht; die Stictinsäure lässt sich in gleicher Weise darstellen wie die Cetrarsäure, sie ist aber schwerer in Alkohol löslich als letztere, diese Lösung wird beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure nicht blau; und das stictinsaure Kali ist auch schwerer löslich als das cetrarsaure Kali. Fe.

Stiernes Stern, auch Stiernes Stein, Trivialname des kugligen und sternförmig-faserigen Natrolith.

Stiffel s. Vivianit.

Stilbazid, ein Zersetzungsproduct des Bittermandelöls durch Ammoniak (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 1115).

Stilben, ein Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_8$ , nannte Laurent das Radical des Benzoylwasserstoffs, daher der letztere nach ihm Stilbenoxyd ist (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 914).

Stilbenazotür (Nitrostilbase), Stilbenbromür (Bromstilbase), Stilbenchlorür (Chlorostilbase), nennt Laurent die Zersetzungsproducte von Stilben durch Salpetersäure, Brom oder Chlor (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 932 u. 933).

Stilbenhyperoxyd v. Laurent, syn. Benzoylhydrat (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 1123).

Stilbenoxyd, syn. Benzoylwasserstoff.

Stilbeshyperoxyd, Stilbesige Säure oder Stilbesilsäure von Laurent, Zersetzungsproduct von Bittermandelöl durch Chlor (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 1112).

Stilbilige, Stilbylige Säure oder Stilbinige Säure v. Laurent, syn. Benzoylhydrat (s. Bd. II, 1, S. 1123).

Stilbilsäure v. Berzelius, syn. Benzoylhydrat.

Stilbilsäure, Stilbylsäure, von Laurent, syn. mit Benzilsäure (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 822).

Stilbin, syn. Stilben 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 932.

Stilbinsalpetersäure, syn. Nitrostilbinsäure von Laurent (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 932).

Stilbit, Heulandit, blättriger Stilbit, Strahlzeolith, Euzeolith, Blätterzeolith, hemiprismatischer Kuphonspath, Lincolnit, Beaumontit nicht zu verwechseln mit dem Desmin, welcher früher mit dem Stilbit zusammen als eine Species betrachtet wurde

<sup>1)</sup> Pharm. Centralbl. 1838, S. 177. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 363.

und gegenwärtig auch oft Stilbit genannt wird, wogegen man dann den Stilbit Heulandit genannt findet.

Dieses in Blasenräumen basaltischer und verwandter Gesteine, auf Gängen und Lagern vorkommende Mineral enthält wesentlich Kalk, Thonerde, Kieselsäure und Wasser, zum Theil mit etwas Kali und Natron und wurde vielfach analysirt, so der von den Faröern von Walmstedt <sup>1)</sup>, von Thomson <sup>2)</sup>, der von Island von C. Rammelsberg <sup>3)</sup>, der von Berufjord auf Island von Sartorius v. Waltershausen <sup>4)</sup>, der von Christiania in Norwegen von Münster <sup>5)</sup>, der von Gustavsberg in Jemtland in Schweden, der von der Barbrogrube von Sjögren <sup>6)</sup> in Norwegen, der von Niederkirchen von E. Riegel <sup>7)</sup>, der aus dem Ilmengebirge von R. Hermann <sup>8)</sup>, der sogenannte Beaumontit vom Jones's Fall bei Baltimore von Delesse <sup>9)</sup> und einer von A. Damour <sup>10)</sup>. Der Letztere stellte die Formel  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  auf. Besondere Versuche desselben Chemikers <sup>11)</sup> ergaben, dass durchscheinende Krystalle des Stilbit von Ferroe in trockener Luft 3,75 Proc. Wasser verlieren, bei 150° C. 8,70 Proc., welche in gewöhnlicher Luft wieder aufgenommen werden und bei 190° C. etwas über 12 Proc., von denen er nur einen Theil nach langer Zeit an freier Luft gehalten wieder aufnimmt.

Der Stilbit krystallisirt klinorhombisch, bildet gewöhnlich durch Vorherrschen der Längsflächen tafelartige Combinationen der Längs- und Queerflächen mit einem hinteren Queerhemidoma  $P'\infty$ , dessen Flächen mit den Queerflächen Winkel von 50° 20' und 129° 40' bilden, wodurch die Krystalle als rhomboidische Tafeln erscheinen. An diesen sind oft die scharfen Combinationen mit den Queerflächen durch die Basisflächen abgestumpft, welche mit den Queerflächen einen Winkel von 116° 20' bilden, und wodurch die tafelartigen Krystalle sechseckige Tafeln sind. An diesen sind oft noch die Combinationen der Queer-, Längs- und Hemidomenflächen durch die Flächen einer hinteren klinorhombischen Hemipyramide  $2P'$  abgestumpft, sowie auch noch andere Gestalten untergeordnet vorkommen. Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar, parallel den Längsflächen, häufig aufgewachsen, einzeln oder unregelmässig gruppiert, oder bilden sphäroidische Gestalten, krystallinisch schalige, stenglige oder körnige Aggregate. Bruchflächen sind wegen der vollkommenen Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Der Stilbit ist farblos oder weiss, grau, gelb, braun und roth, glasartig glänzend, perlmutterartig jedoch auf den Längsflächen und den ihnen entsprechenden Spaltungsflächen; durchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend; Strich weiss; Härte = 3,5 bis 4,0; spröde; specif. Gewicht = 2,1 bis 2,2. Im Glasrohre erhitzt, giebt der Stilbit Wasser und wird trübe wenn er durchsichtig war; vor dem Löthrohre blättert und bläht er sich auf und schmilzt zu einem weissen Email, dabei phosphorescirend; mit Phosphorsalz giebt er ein Kieselskelet, mit Borax und Soda farblose Gläser, wenn er nicht durch

<sup>1)</sup> Edinb. phil. Journ. Bd. VII, S. 10). — <sup>2)</sup> Dessen Outl. of Min. Bd. I, S. 347. — <sup>3)</sup> Dessen Min. Handwörterbuch Bd. I. S. 802. — <sup>4)</sup> Dessen vulcanische Gesteine in Sicilien u. Island S. 252. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 297. — <sup>6)</sup> Eendas. Bd. LXXVIII, S. 415. — <sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chém. Bd. XL, S. 317. — <sup>8)</sup> Ebend. Bd. XLVI, S. 243; Annal. des min. T. X, p. 207. — <sup>9)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 385. — <sup>10)</sup> Annal. des min. T. X, S. 207. — <sup>11)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 443.



Eisen gefärbt ist. In concentrirter Salzsäure ist er leicht zersetzbar, schleimiges Kieselpulver abscheidend. K.

Stilbit von Aachen syn. Hopëit.

Stilbyl. Nach Kolbe  $C_{28}H_{11}$ , Radical des Stilbylwasserstoffs (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 932).

Stilbylige Säure } s. Stilbilige Säure u. Stilbil-  
Stilbylsäure } säure.

*Stillingia sebifera*. Ein zu den Euphorbiaceen gehörender, in den Thälern von Chusan häufig wachsender Baum, aus dessen Samen, nach Reuves, grosse Quantitäten fester Talg und Oel erhalten werden. Nach v. Borck ist der Kern des Samens mit einer steinharten braunschwarzen Schale umgeben, welche letztere von einer dünnen (etwa  $\frac{1}{4}$  Linie dicken) schneeweissen Schicht bekleidet ist, welche aus Cellulose mit darin abgelagertem Talg besteht; dem Gewichtsverhältniss nach sind in 100 Samen etwa 38 Thle. Kerne auf 37 Thle. Schale und 25 Thle. Talgschicht.

Die Kerne sind reich an Fett; kochender Alkohol entzieht ihnen 65 Proc. eines milden fetten rothgelben Oels. Aus der Talgschicht wird durch Auskochen mit Wasser kein Fett erhalten; durch Auskochen mit Alkohol wurden etwa 80 Proc. eines Fettes ausgezogen, das beim Erkalten sich als feste Masse absetzt, bei 40° C. schmelzbar, sonst vom Ansehen dem chinesischen Talg vollkommen ähnlich ist.

Das aus diesem Samen gewonnene festere Fett wird nämlich als vegetabilischer oder chinesischer Talg oder Pflanzentalg bezeichnet, und in China vielfach zur Darstellung von Kerzen benutzt, welche vor den Kerzen von Thiertalg den Vorzug haben sollen, dass sie geruchlos sind und nicht fliessen. Der in der Umgegend von Canton producirte Pflanzentalg ist weder so hart noch so weiss, wie der aus der Provinz Checjang kommende. Nach v. Borck ist der Pflanzentalg weiss oder gelblich, geruch- und geschmacklos, fühlt sich wenig fettig, eher trocken an, er ist sehr leicht, sein specifisches Gewicht ist nur 0,818 bei 12° C. Der Talg löst sich sehr wenig in kaltem, dagegen vollständig in 75 Thln. kochendem Alkohol von 0,82 specif. Gewicht; beim Erkalten scheidet sich ein körniges festes Fett ab, während ein flüssiges Fett in der Lösung bleibt; in Aether löst der Talg sich leicht, ebenso in flüchtigen und fetten Oelen.

Der Pflanzentalg schmilzt bei 37° C., fängt bei 30° C. an zu erstarren, ist aber erst bei 22° C. wieder vollkommen hart (Borck<sup>1)</sup>; Maskelyne fand, dass er bei 32° C. zu erstarren anfängt, bei 26° C. aber hart wird; dass aber der frische, nach dem Schmelzen langsam erkaltete Talg beim neuen Erhitzen erst bei 44° C. schmilzt.

Aus dem Pflanzentalg kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Aether ein festes Fett erhalten werden. Borck stellte es so dar, dass er die weisse körnige Masse, welche sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung des Talgs zuerst absetzte, wiederholt aus Aether umkrystallisirte, bis das Fett bei 60° C. schmilzt. Dieses Fett

<sup>1)</sup> v. Borck, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 395. — Maskelyne, Chem. Soc. Qu. J. Vol. VIII, p. 1; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 287.

ist, nach v. Borek, das Glycerid einer eigenthümlichen Fettsäure, der Stillistearinsäure, also stillistearinsaures Glyceryloxyd oder Stillistearin; er giebt ihm nach der älteren Ansicht (s. unten) über die Zusammensetzung der Fette die Formel  $C_{33}H_{31}O_4 = C_3H_2O \cdot C_{30}H_{29}O_3$  (gefunden wurde 75,5 Kohlenstoff und 12,1 Wasserstoff).

Nach Maskelyne enthält der chinesische Pflanzentalg neben Olein auch Palmitin, welches letztere sich rein erhalten lässt, wenn man den Talg mit Aether und Alkohol wiederholt mengt und auspresst, dann den Rückstand zuerst aus Aether-Alkohol, zuletzt aus reinem Aether krystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant ist. Das Palmitin bleibt noch zurück, wenn der Pflanzentalg mit einer ungenügenden Menge Kalilauge verseift wird, wobei zuerst das Olein in Säure und Glycerin zerfällt, und so das Palmitin reiner zurückbleibt. Das so aus dem Pflanzentalg erhaltene Palmitin soll Tripalmitin sein  $= C_{102}H_{98}O_{12} = C_6H_5O_3 \cdot (C_{32}H_{31}O_3)_3$  oder  $\left(C_{32}H_{31}O_3\right)_3 \cdot O_6$ . Es ist unlöslich in kaltem und heissem Alkohol und in kaltem Aether, löst sich aber in siedendem Aether und schmilzt bei  $50,5^\circ C.$ ; nach dem Erkalten ist es nicht krystallinisch, sondern hart, brüchig, durchscheinend wachsähnlich; war es über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so erhöht sich sein Schmelzpunkt auf  $66,5^\circ C.$ ; und nach wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen liegt er bei  $49^\circ C.$

Als chinesischer oder vegetabilischer Talg mögen jedoch verschiedene Pflanzenproducte vorkommen. Thomson und Wood<sup>1)</sup> untersuchten nämlich einen bei  $26^\circ C.$  schmelzbaren Pflanzentalg, aus dem durch Verseifen und Umkrystallisiren ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure erhalten ward.

Fe.

Stillistearin, Stillistearinsäure. Wahrscheinlich identisch mit Palmitin und Palmitinsäure. v. Bork erhielt durch Verseifen des Pflanzentalgs von *Stillingia sebifera* (s. d. Art.) und wiederholtes Umkrystallisiren der Fettsäure aus Alkohol eine etwa bei  $61^\circ C.$  schmelzende Fettsäure, welcher er den Namen Stillistearinsäure gab, und die, nach ihm, die Zusammensetzung  $HO \cdot C_{30}H_{29}O_3$  hat. Das Glycerid dieser Säure wurde aus dem Talg durch Umkrystallisiren mit Aether erhalten (s. oben S. 312); es ist, nach ihm, Stillistearin oder stillistearinsaures Lipyloxyd:  $C_3H_2O \cdot C_{30}H_{29}O_3$ , und zerfällt beim Verseifen unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycerin und Stillistearinsäure, welche Säure dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten wird. Die Stillistearinsäure löst sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol und in Aether, sie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei  $60^\circ$  bis  $62^\circ C.$  Die Säure verändert sich nicht durch Erhitzen auf  $250^\circ$  bis  $300^\circ C.$ ; bei höherer Temperatur destillirt sie unverändert über. Diese Eigenschaften, so wie die Eigenschaften der Salze, z. B. auch der Schmelzpunkt der Aethylverbindung, machen es schon nach den Untersuchungen Borek's wahrscheinlich, dass die Stillistearinsäure identisch ist mit Palmitinsäure, welche Annahme durch die spätere Untersuchung des Fettes und der schwerer schmelzbaren Fettsäure des

<sup>1)</sup> Philosoph. Mag. [3.] Vol. XXXIV, p. 850; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 287.

Pflanzentalgs von Maskelyne (s. unter *Stillingia sebifera* S. 312) bestätigt ist, der diese Palmitinsäure in allen Beziehungen identisch fand mit der aus dem Palmöl dargestellten Säure. Fe.

### Stillolith, syn. Kieselsinter.

Stilpnomelan nannte Glocker <sup>1)</sup> ein bei Obergrund, unweit Zuckmantel in Schlesien vorkommendes Mineral, welches wahrscheinlich hexagonal krystallisirt, bis jetzt aber nicht in deutlichen Krystallen gefunden wurde, sondern krystallinisch blättrig, körnig stenglig abgesonderte Massen bildet und bis scheinbar dicht, immerhin jedoch noch mikrokristallinisch vorkommt. Es ist in einer Richtung (vielleicht basisch) vollkommen spaltbar, rabenschwarz bis schwärzlich grün mit grünlich grauem bis lichtgrünem Strichpulver, undurchsichtig, hat perlmutterartigen Glasglanz, die Härte 3,0 bis 4,0, ist spröde und hat das specif. Gewicht = 3,0 bis 3,4. Vor dem Löthrohre ist der Stilpnomelan etwas schwer zu schwarzer glänzender magnetischer Kugel schmelzbar, giebt mit Borax und Phosphorsalz die Reactionen auf Eisen und Kieselsäure, im Kolben Wasser und ist in Säuren nur unvollständig zersetzbar. Aus den von Rammelsberg <sup>2)</sup> gemachten Analysen ergaben sich als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Eisenoxydul und Wasser, mit wenig Thonerde, Magnesia und Kalk, ohne dass jedoch eine genaue Formel aufgestellt werden konnte. Später wurde ein solches Mineral auf der Grube Friederike bei Weilburg in Nassau von F. Sandberger <sup>3)</sup> gefunden, welches nach Siegert's <sup>4)</sup> Analyse kein besseres Resultat ergab, zumal dasselbe sich, wie der Stilpnomelan von Sternberg, Liskowitz, Wächtersdorf und Jessinetz in Mähren <sup>5)</sup> zum Theil zersetzt vorfindet. Nahe verwandt oder vielleicht identisch mit dem Stilpnomelan ist auch das von C. U. Shepard <sup>6)</sup> Rastolyt genannte Mineral, welches in der Zusammensetzung dem Stilpnomelan sehr nahe steht, dagegen aschgrau, ins Röthliche und Bläuliche fallend gefärbt ist und klinorhombische Krystalle bildet, die sich übrigens mit den scheinbar hexagonalen des Stilpnomelan vereinigen lassen würden, da die Basisfläche den ebenen Winkel = 120° ergab. K.

Stilpnosiderit Eisenpecherz, schlackiges Brauneisenerz ist wohl keine eigene Species, sondern es sind, wie die Analysen desselben aus dem Departement des Niederrheins nach Vauquelin <sup>7)</sup>, des aus dem Westerwalde nach Ullmann <sup>8)</sup>, und des aus dem Siegenschen in Westphalen nach F. v. Kobell <sup>9)</sup>, gezeigt haben, mit demselben Namen gleichaussehende dichte Varietäten des Limonit und Pyrrhosiderit benannt worden, indem diese sowohl zu der Formel  $\text{HO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  als auch zu der Formel  $3 \text{HO} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$  geführt haben. Das Mineral ist dicht, stalaktitisch, nierenförmig, als Ueberzug, in Trümmern, derb und eingesprengt vorgekommen, hat muschligen bis ebenen, glatten glänzenden Bruch, pechschwarze bis schwärzlich braune Farbe,

<sup>1)</sup> Handb. d. Min. S. 572. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 129. — <sup>3)</sup> Verein f. Naturk. im Herzogthum Nassau Bd. VIII, S. 120. — <sup>4)</sup> Rammelsberg, Suppl. z. Handwörterbuch Bd. V, S. 280. — <sup>5)</sup> Kenngott's Uebersicht 1853, S. 61 u. 1855, S. 45. — <sup>6)</sup> Sill. Amer. Journ. Bd. XXIV, p. 128. — <sup>7)</sup> Hauy, tableau comparatif, p. 274. — <sup>8)</sup> Dessen Uebersicht S. 314. — <sup>9)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 185.



glasartigen Wachsglanz bis Wachsglanz, ist undurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, spröde, hat gelbbraunen Strich, die Härte = 4,5 bis 5,0 und das specif. Gewicht = 3,6 bis 3,8, und verhält sich vor dem Löthrohre und gegen Säuren wie der Limonit und Pyrrhosiderit.

K.

Stinkasant s. Asafoetida (2te Aufl. Bd. II, 1, S. 336).

Stinkbitterkalk und Stinkdolomit ist bituminöser Dolomit.

Stinkerde, blättrige, syn. Dysodil.

Stinkfluss ist bituminöser Flussspath. Der blaue Stinkfluss von Wölsendorf in Oberbayern <sup>1)</sup> soll unterchlorigsäuren Kalk enthalten nach einer Angabe von Schönbein, die jedenfalls weitere Untersuchung verdient; nach einer neueren Untersuchung von Schrötter <sup>2)</sup> soll er doch Ozon (0,01 bis fast 0,02 Proc.) und keine unterchlorige Säure enthalten.

Stinkgyps, Stinkkalk sind bituminöse Varietäten des Gyps und Kalksteins.

Stinkharz nannte Westrumb <sup>3)</sup> das unreine Wasserstoffpersulfid, welches er aus dem Kaliumpersulfuret durch concentrirte und überschüssige Säure erhielt.

Stinkholz, *Lignum foetidum*. Das Holz vom *Olar zeylanica* enthält 1,2 Proc. eines stinkenden ätherischen Oels (Thorey <sup>4)</sup>).

Stinkkohle, syn. Dysodil.

Stinkmergel, bituminöser Mergel.

Stinköle, *Olea foetida*, heissen die durch trockene Destillation verschiedener thierischer Stoffe, Knochen u. s. w. erhaltenen übelriechenden Theeröle.

Stinkquarz, bituminöser Quarz.

Stinkschiefer, schiefriger Stinkkalk.

Stinkspath, bituminöser Kalkspath.

Stinkstein, syn. Stinkkalk.

Stinkzinnober s. Zinnober.

Stirian oder nickelreicher Markasit wurde von Breithaupt der Smaltit von Schladming in Steiermark genannt.

Stockfischleberthran s. unter Thran.

Stocklack, *Gummi laccae in baculis*, s. unter Gummilack, (Bd. III, S. 739.)

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 325; Bd. LXXVI, S. 129. — <sup>2)</sup> Ber. d. Wien. Akad. Bd. XLI, daraus Chem. Centralbl. 1860, S. 790. — <sup>3)</sup> Gilb. Annal. Bd. XXI, S. 86. — <sup>4)</sup> Crell's Journ. 1780 Bd. V, S. 43.

Stocklacksäure, nach John ein Bestandtheil des Gummi-lacks (s. Bd. III, S. 743).

**Stöchiometrie.** Zwei oder mehrere ungleichartige Körper vereinigen sich häufig zu einem gleichartigen Körper, und umgekehrt lässt sich gewöhnlich ein gleichartiger Körper in zwei oder mehrere ungleichartige Körper (Bestandtheile) zerlegen. In vielen Fällen bemerkt man, dass dieselben Bestandtheile in verschiedenen Gewichtsverhältnissen sich mit einander vereinigen können, so dass verschiedenartige Verbindungen aus verschiedenen Quantitäten derselben Bestandtheile entstehen.

Man hat hierbei wesentlich zwei Abtheilungen zu unterscheiden, nämlich: Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen und Verbindungen nach festen Verhältnissen der Bestandtheile. Bei den Verbindungen der ersten Abtheilung lassen sich die Bestandtheile entweder in allen möglichen Gewichtsverhältnissen zu einem gleichartigen Körper vereinigen (z. B. Mischungen von Wasser und Alkohol, Blei und Silber) oder es finden gewisse Grenzverhältnisse statt, innerhalb welcher jedoch ebenfalls eine gleichartige Mischung in vielen Gewichtsverhältnissen möglich ist (z. B. Auflösungen vieler Salze in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, Absorption von Gasen in Flüssigkeiten).

Die Verbindungen nach festen Verhältnissen der Bestandtheile (eigentliche chemische Verbindungen) unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, dass die Bestandtheile entweder nur in einem einzigen Gewichtsverhältniss zu der Verbindung zusammentreten, oder wenn es in mehreren Verhältnissen geschehen kann, so geschieht dies nicht stetig, sondern gewissermaassen sprungweise.

Die Stöchiometrie (Messkunst der Bestandtheile) beschäftigt sich mit den Gesetzen in Betreff der Gewichtsverhältnisse der Verbindungen in festen Verhältnissen, und der Anwendung derselben zu chemischen Berechnungen.

Die ersten Versuche zur Ermittlung des Gewichtsverhältnisses der Bestandtheile in chemischen Verbindungen wurden von Wenzel<sup>1)</sup> angestellt. Er zeigte in wenigen Beispielen, dass neutrale Salze bei dem gegenseitigen Austausch der Bestandtheile ihre Neutralität beibehalten, weil die Gewichtsmengen der Basen, welche zur Sättigung einer bestimmten Menge einer Säure erforderlich sind, in demselben Verhältniss zu einander stehen, gleichgültig, welche Säure neutralisirt werde. Richter<sup>2)</sup> erweiterte Wenzel's Beobachtungen und entwickelte systematisch die Gesetze der Neutralisation von Säuren und Basen. Er gab eine besondere Tafel, die er Massenreihen nannte, welche die Verbindungsverhältnisse vieler Basen und Säuren zu neutralen Salzen ausdrückte, z. B.:

---

<sup>1)</sup> Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Dresden 1777.

<sup>2)</sup> Anfangsgründe der Stöchiometrie. 8 Bde. Breslau u. Hirschberg 1793 bis 1794.

Basen.		Säuren.	
Kali . . . . .	1177	Schwefelsäure . .	1000
Natron . . . . .	780	Salpetersäure . . .	1351
Kalkerde . . . . .	710	Salzsäure . . . . .	908
Baryterde . . . . .	1909	Phosphorsäure . .	1780
Talkerde . . . . .	515	Kohlensäure . . . .	551
Thonerde . . . . .	427	u. s. w.	
Zinkoxyd . . . . .	1004		
Bleioxyd . . . . .	2782		
Kupferoxyd . . . . .	989		
u. s. w.			

Um von einer Säure die Zusammensetzung aller ihrer neutralen Salze berechnen zu können, genügt es daher zu bestimmen, wie viel von der Säure zur Sättigung von 1177 Thln. Kali (oder 710 Thln. Kalk) erforderlich ist. Dieselbe Menge der Säure wird sich mit den angeführten Mengen der übrigen Basen zu einem neutralen Salz verbinden.

Die wichtigsten Fortschritte in der Stöchiometrie verdankt man Dalton<sup>1)</sup>, welcher das von Richter gefundene Gesetz der Neutralität von Basen und Säuren auf alle Verbindungen ausdehnte, und ausserdem das Gesetz der multiplen Proportionen auffand, welche wir nun näher entwickeln wollen.

Berechnet man die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen, welche zwei Körper zusammen bilden können, auf 100 Gewichtstheile der Verbindung, so tritt keine Beziehung der einzelnen Gewichtsverhältnisse deutlich zum Vorschein. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich z. B. in folgenden Verhältnissen:

Stickoxydul . . . . .	{ Stickstoff 63,63	
	{ Sauerstoff 36,37	
		100,00
Stickoxyd . . . . .	{ Stickstoff 46,66	
	{ Sauerstoff 53,34	
		100,00
Salpetrige Säure . . . . .	{ Stickstoff 36,84	
	{ Sauerstoff 63,16	
		100,00
Untersalpetersäure . . . . .	{ Stickstoff 30,43	
	{ Sauerstoff 69,57	
		100,00
Salpetersäure . . . . .	{ Stickstoff 25,93	
	{ Sauerstoff 74,07	
		100,00

Berechnet man dagegen die Zusammensetzung dieser Verbindungen auf eine und dieselbe, übrigens beliebige Menge von Stickstoff, so bemerkt man sogleich, dass die verschiedenen Sauerstoffmengen unter einander in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss zu einander stehen. Wir wollen die Zusammensetzung obiger Verbindungen z. B. auf 14 Gewichtstheile Stickstoff berechnen:

<sup>1)</sup> A new System of chemical Philosophy, T. I, 1808; T. II, 1810. Deutsch herausgegeben von Wolff unter dem Titel: Ein neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft. Berlin, 1812 u. 1813.



Stickoxydul . . . . .	{ Stickstoff . . . 14
	{ Sauerstoff . . . 8
	22
Stickoxyd . . . . .	{ Stickstoff . . . 14
	{ Sauerstoff . . . 16
	30
Salpetrige Säure . . . . .	{ Stickstoff . . . 14
	{ Sauerstoff . . . 24
	38
Untersalpetersäure . . . . .	{ Stickstoff . . . 14
	{ Sauerstoff . . . 32
	46
Salpetersäure . . . . .	{ Stickstoff . . . 14
	{ Sauerstoff . . . 40
	54

Die mit derselben Menge von Stickstoff vereinigten Mengen von Sauerstoff (8, 16, 24, 32 und 40) verhalten sich daher zu einander wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Dasselbe wird bei allen Verbindungen beobachtet, welche zwei Körper in verschiedenen Gewichtsverhältnissen bilden können. Stets findet man, dass die Mengen des einen Körpers, welche sich mit einer und derselben Gewichtsmenge des zweiten vereinigen, unter sich in einem einfachen Verhältniss stehen, welche sich z. B. durch die Zahlen 1 :  $1\frac{1}{2}$ , 2,  $2\frac{1}{2}$ , 3 . . . . ausdrücken lassen. Dies ist das Gesetz der multiplen (vielfachen) Proportionen.

Ein zweites wichtiges Gesetz, welches Dalton auffand, ist das Gesetz der Aequivalente.

Der Wasserstoff vereinigt sich mit vielen Elementen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen u. s. w. zu Verbindungen, in welchen auf dieselbe Menge von Wasserstoff (z. B. 1 Gewichtstheil) folgende Mengen der anderen Elemente vorhanden sind:

Wasserstoff	1	1	1	1	1	1
Sauerstoff	8,	Chlor 35,5,	Brom 80,	Jod 127,	Schwefel 16,	Selen 39,5.

Wenn sich nun Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen . . . unter einander verbinden so geschieht dies in dem durch dieselben Zahlen ausgedrückten Gewichtsverhältniss oder in Vielfachen davon. So vereinigen sich 16 Thle. Schwefel mit 8 Thln. Sauerstoff, oder mit 2 . 8; 3 . 8 Thln.; 35,5 Thle. Chlor mit 8 Thln. Sauerstoff, oder mit 2 . 8; 3 . 8; 4 . 8, . . . Thln.; ferner 16 Thle. Schwefel mit 35,5 Thln. Chlor u. s. w. Die Gewichtsmengen der verschiedenen Körper, welche einander in den Verbindungen ersetzen, drücken daher zugleich das Verhältniss aus, in welchem diese Körper sich mit einander vereinigen.

Es folgt hieraus, dass in allen Verbindungen der Elemente von jedem einzelnen eine gewisse Gewichtsmenge (einfach oder mehrfach) angenommen werden kann, welche als das Aequivalent oder Mischungsgewicht des Elementes bezeichnet wird. Alle Verbindungen der Elemente in festen Verhältnissen lassen sich daher in diesen Aequivalenten oder Mischungsgewichten ausdrücken.

Die Mischungsgewichte sind ihrer Natur zufolge nur Verhältnisszahlen und lassen sich daher durch verschiedene Zahlen ausdrücken.

In der Regel nimmt man entweder das Mischungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit, oder auch das des Sauerstoffs, welches dann 100 gesetzt wird. In Betreff der Ermittlung ihrer Zahlenwerthe verweisen wir auf den Art. „Atomgewichte“.

Für zusammengesetzte Körper hat ferner die Erfahrung gelehrt, dass ihr Aequivalent gleich ist der Summe der Aequivalente ihrer Bestandtheile; 20 Gewichtstheile Calcium (1 Aeq.) vereinigen sich mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff (1 Aeq.) zu 28 Gewichtstheilen Kalk (1 Aeq.); 12 Gewichtstheile Magnesium (1 Aeq.) ebenso mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu 20 Gewichtstheilen Magnesia (1 Aeq.); ebenso geben 16 Thle. (1 Aeq.) Schwefel und 24 Thle. (3 Aeq.) Sauerstoff 40 Thle. (1 Aeq.) Schwefelsäure, sowie 14 Thle. (1 Aeq.) Stickstoff und 40 Thle. (5 Aeq.) Sauerstoff 54 Thle. (1 Aeq.) Salpetersäure; 6 Thle. (1 Aeq.) Kohlenstoff vereinigen sich mit 16 Thln. (2 Aeq.) Sauerstoff zu 22 Thln. (1 Aeq.) Kohlensäure. Ferner vereinigen sich 50 ( $= 28 + 22$ ) Thle. (1 Aeq.) kohlensaurer Kalk mit 42 ( $= 20 + 22$ ) Thln. (1 Aeq.) kohlensaurer Magnesia zu einem Doppelsalz (Dolomit).

Da alle Verbindungen in festen Verhältnissen hiernach in Aequivalenten (Mischungsgewichten, Atomgewichten) erfolgen, so lässt sich die Zusammensetzung derselben einfach dadurch bezeichnen, dass man die Anzahl und Verbindungsweise der elementaren Aequivalente durch Zeichen ausdrückt, worin die chemischen Formeln (vergl. d. Art. Bd. III, S. 174) ihre Begründung haben.

Wenn die chemische Formel einer Verbindung bekannt ist, und ausserdem die Bedeutung und der Werth der Zeichen feststeht, so ist es leicht, die procentische Zusammensetzung derselben zu berechnen. Es ist, da die Aequivalente nur Verhältnisszahlen sind, vollkommen gleichgültig, welches Aequivalent man als Einheit angenommen hat, wenn nur die relativen Werthe der Aequivalentzahlen unverändert bleiben.

Hätte man z. B. die Zusammensetzung des Kali-Alauns, dessen Formel  $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3 + 24 \text{HO}$  ist, in Procenten zu berechnen, so würde man für die Zeichen die Werthe einsetzen:

$\text{K} = 39$	}	entspricht 47 Gewichtstheile Kali		
$\text{O} = 8$				
$\text{S} = 16$	}	"	40	"
$3 \text{ O} = 24$				
$2 \text{ Al} = 27,2$	}	"	51,2	"
$3 \text{ O} = 24$				
$\text{H} = 1$	}	"	9	"
$\text{O} = 8$				

Es ist daher:

$\text{KO}$	$= 47$	Gewichtstheile Kali
$4 \text{ SO}_3 = 4 \cdot 40$	$= 160$	" Schwefelsäure
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	$= 51,2$	" Alaunerde
$24 \text{ HO} = 24 \cdot 9$	$= 216$	" Wasser
<hr/>		
474,2		

woraus durch einfache Proportionen der procentische Gehalt an den einzelnen Bestandtheilen sich berechnet; nämlich:

$$\begin{array}{rclcl}
 474,2 : 100 & = & 47 & : x \text{ (Kali)} & = 9,91 \\
 474,2 : 100 & = & 160 & : x \text{ (Schwefelsäure)} & = 33,74 \\
 474,2 : 100 & = & 51,2 & : x \text{ (Alaunerde)} & = 10,80 \\
 474,2 : 100 & = & 216 & : x \text{ (Wasser)} & = 45,55 \\
 & & & & \hline
 & & & & 100,00
 \end{array}$$

In derselben Weise berechnet man den einer bestimmten Formel entsprechenden procentischen Gehalt an elementären Bestandtheilen.

Der Formel  $C_{46} H_{26} N_2 O_8$  des Brucins entsprechen:

$$\begin{array}{rclcl}
 C_{46} & = & 6 \cdot 46 & = & 276 \text{ Gewichtstheile Kohlenstoff} \\
 H_{26} & = & 1 \cdot 26 & = & 26 \quad \text{ " Wasserstoff} \\
 N_2 & = & 2 \cdot 14 & = & 28 \quad \text{ " Stickstoff} \\
 O_8 & = & 8 \cdot 8 & = & 64 \quad \text{ " Sauerstoff} \\
 & & & & \hline
 & & & & 394
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rclcl}
 394 : 100 & = & 276 : x \text{ (Kohlenstoff)} & = & 70,05 \\
 394 : 100 & = & 26 : x \text{ (Wasserstoff)} & = & 6,60 \\
 394 : 100 & = & 28 : x \text{ (Stickstoff)} & = & 7,11 \\
 394 : 100 & = & 64 : x \text{ (Sauerstoff)} & = & 16,24 \\
 & & & & \hline
 & & & & 100,00
 \end{array}$$

Soll umgekehrt aus einer gegebenen procentischen Zusammensetzung eine derselben entsprechende Formel gefunden werden, so ist dies, vorausgesetzt dass die Zusammensetzung genau einer chemischen Formel entspricht, leicht auszuführen.

Das Phosphorchlorür besteht aus 22,54 Thln. Phosphor und 77,46 Thln. Chlor. Da das Mischungsgewicht des Phosphors zu 31, das des Chlors zu 35,5 angenommen ist, so erhält man als Quotienten der Division durch die betreffenden Mischungsgewichte das Verhältniss der Mischungsgewichte:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{für Phosphor} & \frac{22,54}{31} & = 0,727 \\
 \text{für Chlor} & \frac{77,46}{35,5} & = 2,181
 \end{array}$$

Auf 0,727 Mischungsgewicht Phosphor kommen daher 2,181 Mischungsgewicht Chlor, oder auf 1 Mischungsgewicht Phosphor  $\frac{2,181}{0,727} = 3$  Mischungsgewichte Chlor. Die chemische Formel des Phosphorchlorürs ist mithin  $P Cl_3$ .

In gleicher Weise verhält es sich bei den zusammengesetzteren Verbindungen. Die Zusammensetzung des Bittersalzes ist:

	Proc. Geh.	Misch.-Gew.		Verhältniss
Magnesia . . . .	16,26	: 20	=	0,813 oder 1
Schwefelsäure . . .	32,52	: 40	=	0,813 " 1
Wasser . . . .	51,22	: 9	=	5,691 " 7
				<hr/> 100,00.

Durch Division mit den zugehörigen Mischungsgewichten (20 für Magnesia; 40 für Schwefelsäure, 9 für Wasser) erfährt man das Verhältniss derselben in der Verbindung, welches dann durch die einfachsten ganzen Zahlen auszudrücken ist. Obiges Verhältniss entspricht der Formel  $Mg O + SO_3 + 7 H O$ .



Entspricht dagegen die procentische Zusammensetzung, wie dies bei den durch die chemische Analyse gefundenen Zahlenwerthen der Fall ist, nicht genau der nach den Mischungsgewichten berechneten, so kann eine Unsicherheit über die abzuleitende chemische Formel stattfinden. Bei den einfacher zusammengesetzten Körpern, wie in der Regel die unorganischen Verbindungen sind, tritt eine solche Unsicherheit doch nur in dem Fall ein, dass die untersuchten Körper nicht rein, sondern mit fremden Stoffen vermennt waren (wie dies bei den Mineralien häufig der Fall ist), oder auch, was wir jedoch hier nicht voraussetzen wollen, im Fall die Analyse ungenau ausgeführt wurde. Bei den zusammengesetzteren Körpern, wie sie in der organischen Natur häufig, seltener in der unorganischen vorkommen, kann inzwischen selbst ein kleiner und unvermeidlicher Fehler in der Analyse die Ermittlung der richtigen Formel unsicher machen oder ganz verhindern.

In diesen Fällen ist es von grosser Wichtigkeit, zur Ermittlung des relativen Verhältnisses der Mischungsgewichte einer Verbindung zugleich das Aequivalent derselben (wenn sie nämlich eine Säure oder eine Base ist) festzustellen.

Die Analyse des dunkeln Rothgültigerzes (von Mexico) ergab in 100 Theilen:

				Verhältniss der Misch.-Gew.
Schwefel	.	.	.	18,0 : 16 = 1,125 oder 6,21
Antimon	.	.	.	21,8 : 120,3 = 0,181 " 1
Silber	.	.	.	60,2 : 108 = 0,558 " 3,08
<hr/>				100,0.

Hiernach ist das Verhältniss der Mischungsgewichte unzweifelhaft  $\text{Sb Ag}_3 \text{S}_6$ , welches folgender Zusammensetzung entspricht, die von den gefundenen Zahlen der Analyse wenig abweicht:

$\text{S}_6$	$= 6 \cdot 16 = 96$	17,8
$\text{Sb}$	$= 120,3 = 120,3$	22,2
$\text{Ag}_3$	$= 3 \cdot 108 = 324$	60,0
<hr/>		100,0.
		540,3

In folgendem Beispiel ist es dagegen nicht möglich die chemische Formel festzustellen, welche der Verbindung zukommt. Die Analyse einer organischen Säure ergab:

Kohlenstoff	.	.	.	61,0
Wasserstoff	.	.	.	10,3
Sauerstoff	.	.	.	28,7
<hr/>				100,0.

Hier finden wir als das Verhältniss der Mischungsgewichte: für Kohlenstoff  $\frac{61}{6} = 10,16$ , für Wasserstoff  $\frac{10,3}{1} = 10,3$ , für Sauerstoff  $\frac{28,7}{8} = 3,59$ . Das Verhältniss  $10,16 \text{ C} : 10,30 \text{ H} : 3,59 \text{ O}$  lässt sich aber sehr annähernd durch viele Formeln darstellen; z. B. durch  $\text{C}_{40} \text{H}_{40} \text{O}_{14}$  und  $\text{C}_{34} \text{H}_{34} \text{O}_{12}$ , denen folgende procentische Zusammensetzung entspricht:

## Stöchiometrie.

	Berechnet.			Berechnet.		Gefunden.
C <sub>40</sub>	240	61,2	C <sub>34</sub>	204	61,1	61,0
H <sub>40</sub>	40	10,2	H <sub>34</sub>	34	10,2	10,3
O <sub>14</sub>	112	28,6	O <sub>12</sub>	96	28,7	28,7
	<u>392</u>	<u>100,0</u>		<u>334</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Da der Fehler bei den besten organischen Analysen für den Kohlenstoff 0,2 bis 0,3 Proc., für den Wasserstoff 0,1 Proc. betragen kann, so entspricht jede der beiden Formeln den durch die Analyse gefundenen Zahlen, und obgleich die zweite Formel den analytischen Resultaten ein wenig näher liegt als die erste, ist sie desshalb nicht wahrscheinlicher als jene.

Hier bedarf es zur Ermittlung des wahren Aequivalentverhältnisses noch weiterer Mittel. Entweder muss das Aequivalent der Verbindung direct bestimmt werden, oder man muss die Anzahl der Aequivalente des Kohlenstoffs, Wasserstoffs oder Sauerstoffs durch weitere Versuche kennen lernen.

Gesetzt die Säure bilde ein Silbersalz (oder ein anderes Salz), welches der Analyse unterworfen werden kann, so wird man durch Bestimmung des Silbergehaltes (oder überhaupt des Gehaltes an Base) der Verbindung das Aequivalent ermitteln können.

Stellt man das Silbersalz dar, und verbrennt es an der Luft, so hinterlassen 100 Thle. desselben, 21,5 Thle. Silber. Das Aequivalent des Silbersalzes ist mithin:

$$21,5 : 108 = 100 : x \text{ (Aeq. des Salzes)} = 502.$$

Zieht man von dem Aequivalent des Silbersalzes das des Silbers ab und ersetzt es durch 1 (Aequivalent des Wasserstoffs), so erhält man das Aequivalent der Säure:  $502 - 108 + 1 = 395$ . Dies stimmt hinlänglich nahe mit dem nach der Formel C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>O<sub>14</sub> berechneten Aequivalent (392) überein, um diese Formel als richtig erkennen zu lassen.

In der Regel ist es vorzuziehen, auch die übrigen Bestandtheile des Salzes durch die Analyse zu ermitteln, besonders weil in den Salzen häufig noch Wasser enthalten ist, welches sich nicht immer ohne Zersetzung in der Wärme austreiben lässt.

Der in Quadratoctaëdern krystallisirte oxalsaure Kalk gab bei der Analyse:

	Verhältniss der Aeq.	
Kohlenstoff . . .	13,1 : 6	= 2,18 oder 1,98
Wasserstoff . . .	3,4 : 1	= 3,40 " 3,09
Sauerstoff . . .	52,7 : 8	= 6,59 " 5,99
Kalk . . . . .	30,8 : 28	= 1,10 " 1
	<u>100,0</u>	

Hiernach ist die Formel desselben unzweifelhaft C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>CaO; insofern jedoch bei der Analyse der trockenen Oxalsäure das Verhältniss C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefunden wurde, wonach die Formel des neutralen Kalksalzes C<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub> sein müsste, sind in dem octaëdrischen Kalksalz noch 3 Aeq. Wasser anzunehmen und seine Formel C<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub> + 3HO zu schreiben. Die Oxalsäure wird jetzt meistens als zweibasische Säure betrachtet, in deren Molekül 2 Aeq. Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können, so dass die Formel des Kalksalzes verdoppelt: C<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 6HO, geschrieben wird. Die Entscheidung über die Frage von der Grösse

des Moleküls liegt jedoch meistens ausserhalb des Bereichs der Stöchiometrie und sie kann nur durch Betrachtung sämtlicher chemischen und zum Theil auch physikalischen Eigenschaften der Verbindungen der betreffenden Körper gelöst werden.

Bei den mehrbasischen Säuren kommt jedoch zuweilen der Fall vor, dass es unmöglich ist, auf 1 Basis die Anzahl der Mischungsgewichte der Bestandtheile in ganzen Zahlen auszudrücken, und alsdann zwingen schon die analytischen Resultate, mehrere Aequivalente Base in der zu berechnenden Formel anzunehmen. Aus der Analyse des citronsauren Silberoxyds berechnet sich z. B. die Formel desselben in folgender Weise:

	Gefunden.	Verhältniss der Aeq.
Kohlenstoff . . .	13,96 :	6 = 2,33      4,0
Wasserstoff . . .	0,98 :	1 = 0,98      1,68
Sauerstoff . . .	22,08 :	8 = 2,76      4,73
Silber . . . . .	62,98 :	108 = 0,583      1

Auf 1 Aeq. Silber kommen daher 1,68 Aeq. Wasserstoff und 4,73 Aeq. Sauerstoff; um annähernd ganze Zahlen zu erhalten, muss man die Verhältnisse auf 3 Aeq. Silber berechnen und erhält dabei durch Multiplication obiger Verhältnisszahlen mit 3 = 12 C; 5,04 H; 14,19 O; 3 Ag, oder in ganzen Zahlen:  $C_{12} H_5 O_{14} Ag_3$ .

Bei den basischen Körpern hat man häufig in ähnlicher Weise das Aequivalent zu bestimmen, um die Verhältnisszahlen in einer Formel ausdrücken zu können.

Die Analyse des Brucins ergab z. B. folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Verhältniss der Aeq.
Kohlenstoff . . .	70,0 :	6 = 11,7
Wasserstoff . . .	6,7 :	1 = 6,7
Stickstoff . . .	7,5 :	14 = 0,53
Sauerstoff . . .	15,8 :	8 = 1,98
	<u>100,0</u>	

Insofern die Anzahl der Stickstoffäquivalente in den Formeln der organischen Basen 1, seltener 2, 3, 4 oder 5 beträgt, könnte man diese Verhältnisszahlen der Aequivalente auf 1, 2, 3, 4, 5 Aeq. Stickstoff berechnen und würde hiernach auf 1 Aeq. Stickstoff erhalten 0,53 : 1 = 11,7 : x (Aeq. Kohlenstoff) = 22,1.

Diese Berechnungsweise kann jedoch, wie in vorliegendem Falle, zu unrichtigen Resultaten führen, wenn die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente der Verbindung bedeutend, und ferner der Stickstoffgehalt, wie es in der Regel geschieht, nicht mit sehr grosser Schärfe bestimmt ist. Man hat daher auch hier die Grösse des Aequivalents mit in Betracht zu ziehen, um zu sicheren Resultaten zu gelangen.

Man kann hierbei entweder den Säuregehalt eines neutralen Salzes der Base, oder den Platingehalt des Doppelsalzes der salzsauren Basis mit Platinchlorid (oder den Goldgehalt des Golddoppelsalzes) bestimmen und daraus das Aequivalent der Base ableiten. In diesen Platindoppelsalzen ist 1 Aeq. Base mit 1 Aeq. Salzsäure,  $HCl$ , und 1 Aeq. Platinchlorid,  $PtCl_2$ , verbunden, oder wenn Z das Aequivalent einer Base bezeichnet, so ist die Formel des Platindoppelsalzes  $Z.HCl + PtCl_2$ .

Das Platindoppelsalz des Brucins hinterliess beim Verbrennen



16,4 Proc. Platin; da das Aequivalent des Platins 99 beträgt, so berechnet sich das Aequivalent des Doppelsalzes nach der Proportion:

$$16,4 : 99 = 100 : x \text{ (Aeq. des Doppelsalzes)} = 603,6.$$

Zieht man hiervon die Summe der Aequivalente von  $\text{HCl} + \text{PtCl}_2 = 36,5 + 99 + 71 = 206,5$  ab, so erhält man das Aequivalent des Brucins:  $603,6 - 206,5 = 397,1$ .

Man hat nun, der gefundenen Zusammensetzung gemäß, die Bestandtheile des Brucins in 397 Gewichtstheilen zu berechnen; was nach folgenden Proportionen geschieht:

$$100 : 397 = 70,0 : x \text{ (Thle. Kohlenstoff)} = 278$$

$$100 : 397 = 6,7 : x \text{ (Thle. Wasserstoff)} = 26,6$$

$$100 : 397 = 7,5 : x \text{ (Thle. Stickstoff)} = 29,8$$

$$100 : 397 = 15,8 : x \text{ (Thle. Sauerstoff)} = 62,6.$$

Dividirt man hierauf durch die Aequivalente der betreffenden Elemente, so erhält man die Anzahl der in 1 Aeq. Brucin enthaltenen Elementaräquivalente:

$$\text{Kohlenstoff} \quad . \quad . \quad . \quad 278 \quad : \quad 6 = 46,3$$

$$\text{Wasserstoff} \quad . \quad . \quad . \quad 26,6 \quad : \quad 1 = 26,6$$

$$\text{Stickstoff} \quad . \quad . \quad . \quad 29,8 \quad : \quad 14 = 2,1$$

$$\text{Sauerstoff} \quad . \quad . \quad . \quad 62,6 \quad : \quad 8 = 7,8,$$

woraus die Formel  $\text{C}_{46} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{O}_8$  folgt, welche verlangt:

$$46 \text{ C} = 276 \text{ oder in 100 Thln.: } 70,1$$

$$26 \text{ H} = 26 \quad " \quad " \quad " \quad " \quad 6,6$$

$$2 \text{ N} = 28 \quad " \quad " \quad " \quad " \quad 7,1$$

$$8 \text{ O} = 64 \quad " \quad " \quad " \quad " \quad 16,2$$

$$\hline 394.$$

Der Platingehalt des Platindoppelsalzes,  $\text{C}_{46} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{O}_8 \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_2$ , berechnet sich zu 16,5 Proc.

Man sieht hieraus, dass auf 1 Aeq. Stickstoff 23 Aeq. Kohlenstoff und nicht 22 Aeq. enthalten sind, wie sich aus der Vergleichung des gefundenen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts ergeben hat. Das Gewicht des Moleküls lässt sich indessen auch bei den Basen nicht immer aus der Analyse ableiten, insofern die mehrsäurigen Basen sich mit mehreren Aequivalenten Platinchlorid verbinden können.

Bei indifferenten Stoffen, welche keine Verbindungen eingehen, hat man zur sicheren Ermittlung des Aequivalentverhältnisses der Bestandtheile andere Hilfsmittel zu benutzen. Organische Stoffe sucht man durch Spaltung, Oxydation oder Reduction, durch Substitution von Wasserstoff mittelst Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. a. in Verbindungen überzuführen, deren Aequivalent sich entweder bestimmen lässt, oder worin man von irgend einem Element 1 Aeq. (oder wenigstens eine kleine Anzahl, 2, 3 Aeq.) anzunehmen berechtigt ist.

Wir wollen einige Beispiele zur Erläuterung anführen:

Das trockene Phloridzin gab bei der Elementar-Analyse im Mittel von drei Versuchen:

$$\text{Kohlenstoff} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 57,5$$

$$\text{Wasserstoff} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5,7$$

$$\text{Sauerstoff} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 36,8$$

$$\hline 100,0,$$

woraus viele nahezu gleich wahrscheinliche Formeln sich berechnen lassen.

Bei der Zersetzung, durch Kochen mit Säuren, spaltet es sich in Traubenzucker und Phloretin; da die Formel des Traubenzuckers,  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , festgestellt ist, so kann man durch Bestimmung der Menge des bei der Spaltung des Phloridzins entstehenden Traubenzuckers das Aequivalent (oder die chemische Formel) des Phloridzins berechnen. Bei der Spaltung des Phloridzins mit Säuren wurden im Mittel von acht Versuchen 41,76 Proc. Zucker erhalten; hieraus berechnet sich das Aequivalent des Phloridzins, vorläufig unter der Voraussetzung, dass 1 Aeq. Traubenzucker ( $C_{12}H_{12}O_{12} = 180$  Gewichtstheilen) entsteht:

$$41,76 : 180 = 100 : x \text{ (Gewichtstheile Phloridzin)} = 431, \dots$$

Berechnet man nun die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung auf 431 Gewichtstheile Phloridzin, so findet man:

$$\begin{aligned} 100 : 431 &= 57,5 : x \text{ (Thle. Kohlenstoff)} = 247,8 \\ 100 : 431 &= 5,7 : x \text{ (Thle. Wasserstoff)} = 24,57 \\ 100 : 431 &= 36,8 : x \text{ (Thle. Sauerstoff)} = 158,6. \end{aligned}$$

Dividirt man jetzt durch die betreffenden Aequivalente, so erhält man für:

$$\begin{aligned} \text{Kohlenstoff } 247,8 : 6 &= 41,3 \quad \text{oder } 42 \text{ Aeq.} \\ \text{Wasserstoff } 24,57 : 1 &= 24,57 \quad \text{,, } 24 \text{ ,,} \\ \text{Sauerstoff } 158,6 : 8 &= 19,8 \quad \text{,, } 20 \text{ ,,} \end{aligned}$$

wobei berücksichtigt wurde, dass in der Regel zu wenig Kohlenstoff und zuviel Wasserstoff bei der Analyse gefunden wird. Diese Formel wurde durch die Analyse des anderen Productes der Spaltung (Phloretin) vollkommen bestätigt.

In folgendem Beispiel zeigen wir die Anwendung der Analyse von Substitutionsproducten zur Berechnung der chemischen Formel organischer Verbindungen.

Die Analyse des trockenen Orcins hatte in 100 Thln. desselben ergeben:

$$\begin{array}{rcl} \text{Kohlenstoff } 67,8 & - & 68,3, \text{ im Mittel } 68,0 \\ \text{Wasserstoff } 6,5 & - & 6,9 \text{ ,, ,, } 6,7 \\ \text{Sauerstoff } - & - & - \text{ ,, ,, } 25,3 \\ & & \hline & & 100,0, \end{array}$$

woraus das Verhältniss der Aequivalente  $7 \text{ C} : 4 \text{ H} : 2 \text{ O}$  sich berechnet.

Dieses Verhältniss wurde theils durch die Formel  $C_7H_4O_2$ , theils durch  $C_{14}H_8O_4$  oder  $C_{21}H_{12}O_6$  ausgedrückt, bis durch die Einwirkung von Brom eine krystallisirte Bromverbindung dargestellt wurde, deren Analyse für die Wahl der Formel entscheidend war. Sie gab nämlich

		Verhältniss der Aeq.	
Kohlenstoff	. . . 23,5 : 6 =	3,9	4,7 14,1
Wasserstoff	. . . 1,5 : 1 =	1,5	1,8 5,4
Brom	. . . 66,4 : 80 =	0,83	1 3
Sauerstoff	. . . 8,6 : 8 =	1,08	1,3 3,9
		<hr/>	
		100,0.	

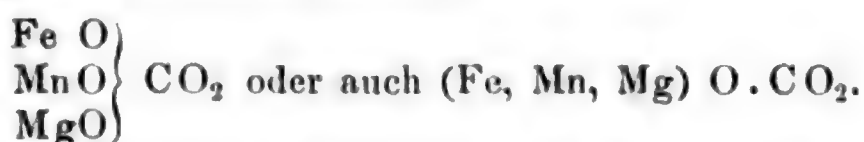
Es ist hierbei nur möglich, wenn die Berechnung auf 3 Aeq. Brom ausgeführt wird, zu annähernd ganzen Zahlen zu gelangen, die zugleich mit der Analyse des Orcins übereinstimmen, und die Formel ist hiernach ohne Zweifel: für Orcin  $C_{14}H_8O_4$ , für Bromorcinein  $C_{14}H_5Br_3O_4$ .

Bei der Berechnung der Mineralanalysen hat man häufig darauf Rücksicht zu nehmen, dass die isomorphen Bestandtheile einander in den Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen vertreten können. In diesen Fällen ist das Verhältniss zwischen den Aequivalenten der einzelnen Bestandtheile meistens nicht durch kleine ganze Zahlen ausdrückbar, sondern vielmehr die Summen der Aequivalente der einander isomorphen Bestandtheile lassen sich nach einfachen Verhältnisszahlen berechnen.

Die Analyse eines Spatheisensteins (von Müsen) ergab:

	Analyse.	Aeq.	Verhältniss der Aeq.
Kohlensäure . .	38,50	: 22	= 1,75 = 1,75
Eisenoxydul . .	47,16	: 36	= 1,31
Manganoxydul . .	10,61	: 35,5	= 0,29
Magnesia . . .	3,23	: 20	= 0,16
	99,50		

Die einzelnen Bestandtheile stehen hier nicht in einem einfachen äquivalenten Verhältniss zu einander, wohl aber zeigt sich dieses, wenn man die Verhältnisszahlen der einander isomorphen Bestandtheile (Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia) summirt, indem die Summe derselben gleich ist mit der Verhältnisszahl der Kohlensäure. Es ist also ein einfach-kohlensaures Salz, worin die verschiedenen Basen in unbestimmten Verhältnissen vorhanden sind. Man drückt dies häufig durch folgende Schreibweisen aus:



indem man die isomorphen Bestandtheile in eine Klammer einschliesst.

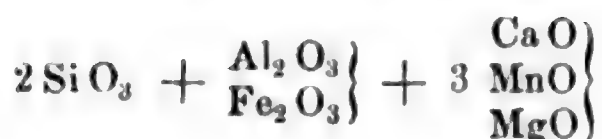
Ganz in derselben Weise verfährt man bei der Berechnung complicirter Verhältnisse, bei welchen z. B. die isomorphen Basen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . . .) und ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , . . .) mit derselben Säure verbunden vorkommen.

Wir führen folgende Berechnung der Formel des Granats an:

	Analyse.	Aeq.	Verhältniss der Aeq.
Kieselsäure . . .	38,25	: 45,3	= 0,844 = 0,844
Thonerde . . . .	19,35	: 51,4	= 0,376
Eisenoxyd . . . .	7,33	: 80	= 0,091
Manganoxydul . .	0,50	: 35,5	= 0,014
Kalk . . . . .	31,75	: 28	= 1,134
Magnesia . . . .	2,40	: 20	= 0,120
	99,58		

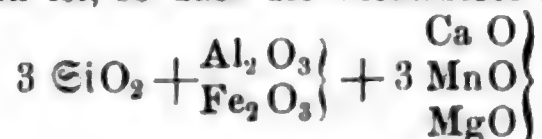
Das Verhältniss der Aequivalente von Kieselsäure : (Thonerde + Eisenoxyd) : (Manganoxydul + Kalk + Magnesia) ist offenbar wie 2 : 1 : 3, woraus sich die Formel des Granats:





ableitet.

Nimmt man die Formel der Kieselsäure zu  $\text{SiO}_2$  an, so hat dies weiter keinen Einfluss auf das Verhältniss der Basen, als dass 2  $\text{SiO}_3$  durch 3  $\text{SiO}_2$  zu ersetzen ist, so dass die veränderte Formel



geschrieben wird.

Gewöhnlich theilt man die Kieselsäure zwischen den Monoxyden und Sesquioxyden und nimmt zwei verschiedenartige Silicate zu einem Doppelsalz vereinigt an. Es ist dies übrigens einerseits überflüssig, und andererseits durchaus willkürlich, indem man nicht den geringsten Grund hat, nähere Verbindungen in einer solchen zusammengesetzteren Verbindung anzunehmen. Um keiner Base zu nahe zu treten, vertheilt man gewöhnlich die Kieselsäure gleichförmig zwischen die beiderlei Basen; und schreibt somit die Formel des Granats:



oder



Meistens wird bei der Berechnung der mineralogischen Formeln ein anderes Verfahren angewendet, indem man nämlich den Sauerstoffgehalt der Metalloxyde und der Säuren berechnet und beide mit einander vergleicht. Es ist bekannt, dass das Gewichtsverhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Base (oder Basen) in allen neutralen Salzen einer Säure unveränderlich ist, dass also nicht die Natur und Gewichtsmenge des Metalls, sondern nur das Verhältniss des Sauerstoffgehalts für die Neutralität eines Salzes bestimmend ist. Jede Base, deren Formel 1 Aeq. Sauerstoff enthält, sättigt mithin 1 Aeq. Säure und wird 1 Aeq. Base genannt, während eine Base mit 3 Aeq. Sauerstoff 3 Aeq. Säure sättigt und mithin 3 Aeq. Base bildet. Statt also das Verhältniss der Aequivalente der verschiedenen Basen zu berechnen, kann man auch den Sauerstoffgehalt derselben berechnen, und erfährt dadurch ebenso das Verhältniss der Aequivalente der Basen.

Als Beispiel einer derartigen Berechnung führen wir folgende Analyse des Labradors an:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure . . . .	52,22	27,11	27,11      6
Thonerde . . . .	28,37	13,25	13,79      3
Eisenoxyd . . . .	1,79	0,54	
Kalk . . . .	12,78	3,63	
Magnesia . . . .	0,91	0,36	4,58      1
Natron . . . .	1,37	0,35	
Kali . . . .	1,42	0,24	
	<hr/> 98,86.		

Die allgemeine Formel des Labradors ist hiernach, da der Sauerstoffgehalt der Sesquioxyde 3mal, und der der Kieselsäure 6mal so gross ist, als der Sauerstoffgehalt der Monoxyde:  $\text{RO} . \text{R}_2\text{O}_3 . 2 \text{SiO}_3$ , oder wenn

man die Formel der Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  annimmt:  $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ , wobei RO hauptsächlich Kalk mit wenig Magnesia und Alkalien,  $\text{R}_2\text{O}_3$  hauptsächlich Thonerde mit wenig Eisenoxyd bedeutet. In der Regel theilt man nun die Kieselsäure zwischen beiderlei Oxyde willkürlich aus; bei der ersten Formel geschieht es symmetrisch:  $\text{RO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ ; bei der zweiten Formel muss es unsymmetrisch geschehen, z. B.  $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ .

Es giebt indessen viele Fälle, in welchen zwischen dem Sauerstoffgehalt der Monoxyde, Sesquioxyde und Säure kein constantes Verhältniss gefunden wird, so dass man nach der gewöhnlichen Berechnungsweise keine chemischen Formeln erhält. Dies gelingt jedoch in der Regel leicht, wenn wir uns der typischen Formeln bedienen, wie wir in folgendem Beispiel zeigen wollen.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Titaneisens wurde ausserordentlich wechselnd gefunden; es enthält stets Titansäure, neben Eisenoxyd, Eisenoxydul, Magnesia und anderen Basen, und zwar wechselt der procentische Gehalt dieser Bestandtheile innerhalb folgender Grenzen: Titansäure 3,58 bis 57,7; Eisenoxyd 0 bis 93,6; Eisenoxydul 3,23 bis 46,5; Magnesia 0 bis 14,7, so dass sich kein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basen ergibt. Bezieht man indessen die Zusammensetzung aller verschiedenen Varietäten des Titaneisens auf den Typus  $\text{X}_n \cdot \text{O}_n$ , worin  $\text{X}_n$  die Summe der Aequivalente aller metallischen Bestandtheile bezeichnet, so findet man  $n$  stets gleich gross für O und X. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Titan <sup>1)</sup>  $\text{Ti} = 25$  2 Aeq. beträgt, insofern es mit 2 Aeq. Sauerstoff in der Titansäure vereinigt ist, dass also 1 Aeq. Titan  $\frac{25}{2} = 12,5$  sich berechnet; ebenso dass  $\text{Fe}_2 = 56$  im Eisenoxyd 3 Aeq., oder dass das Aequivalent des Eisens im Eisenoxyd  $\frac{56}{3} = 18,7$  ist, während das Aequivalent des Eisens im Eisenoxydul 28 ist.  $\text{Ti} + \text{Fe}$  oder  $\text{Ti} + \text{Mg}$  sind daher äquivalent mit  $\text{Fe}_2$  (im Eisenoxyd) und vertreten einander ohne Formveränderung.

Wir berechnen hiernach aus den Analysen des Titaneisens <sup>2)</sup> folgende Formel:

Titansäure . . . . .	46,9,	darin Titan	28,6	und Sauerstoff	18,3
Eisenoxyd . . . . .	11,5	„ Eisen	8,1	„	3,4
Eisenoxydul . . . . .	39,8	„ Eisen	31,0	„	8,8
Magnesia . . . . .	1,2	„ Magnesium	0,5	„	0,5
	<u>99,4</u>				<u>31,0</u>

28,6 Titan entsprechen, da 12,5 Titan 1 Aeq. ist,  $\frac{28,6}{12,5} = 2,29$  Aeq. Titan. Ebenso sind 8,1 Eisen im Eisenoxyd, da 18,7 Eisen 1 Aeq. ist:  $\frac{8,1}{18,7} = 0,43$  Aeq. Die 31 Gewichtstheilen Eisen (im

<sup>1)</sup> Durch die Anzahl der Striche über dem chemischen Zeichen der Elemente bezeichnet man häufig die Anzahl der Aequivalente in dem Atom derselben.

<sup>2)</sup> Titaneisen von Kragerö (Norwegen), analysirt von Rammelsberg.

Eisenoxydul) entsprechende Anzahl von Aequivalenten berechnet sich zu  $\frac{31}{28} = 1,11$  Aeq.; ebenso erhält man für die Magnesia die Anzahl der Aequivalente  $= 0,06$ .

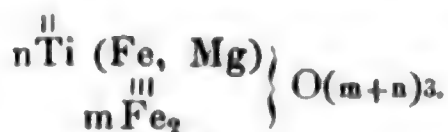
Ferner entsprechen 31 Gewichtstheile Sauerstoff  $\frac{31}{8} = 3,88$  Aeq.

Die Summe der Aequivalente der Metalle ist daher:

2,29	für Titan
0,43	„ Eisen (im Eisenoxyd)
1,11	„ Eisen (im Eisenoxydul)
0,06	„ Magnesia

3,89 gleich der Anzahl der Sauerstoffäquivalente (3,88).

Die Formel des Titaneisens kann daher ausgedrückt werden durch:



wobei  $\text{Ti (Fe, Mg)}$  durch beliebige Mengen von  $\text{Fe}_2$  ersetzt werden kann.

In gleicher Weise lassen sich alle anderen Varietäten des Titaneisens berechnen, von denen wir nur noch eine der eisenoxydreichereren anführen wollen:

Titansäure . .	9,2, darin Titan	5,6 und Sauerstoff	3,6
Eisenoxyd . .	81,9 „ Eisen	57,3 „	24,6
Eisenoxydul .	8,6 „ „	6,7 „	1,9
	99,7		30,1
5,6 Thle. Titan sind ausgedrückt in Aequivalenten			0,45
57,3 „ Eisen (Eisenoxyd) . . . . .			3,06
6,7 „ Eisen (Eisenoxydul) . . . . .			0,24
			3,75

30,1 Thle. Sauerstoff sind in Aequivalenten 3,76.

Bei den chemischen Analysen einer Substanz führt man meistens die Bestandtheile derselben in Verbindungen von bestimmter und bekannter Zusammensetzung über, deren Menge man durch die Wage ermittelt. Die Berechnung lehrt dann, wieviel von dem gesuchten Bestandtheil in der gewogenen Menge der Verbindung enthalten ist.

Um z. B. den Gehalt des salpetersauren Silberoxyds an Silber zu ermitteln, verwandelt man eine abgewogene Menge desselben in Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt. Der Formel des Chlorsilbers,  $\text{AgCl}$ , und den Aequivalentgewichten des Silbers (108) und Chlors (35,5) zufolge enthalten 100 Thle. Chlorsilber an Silber:

$$(108 + 35,5) : 100 = 108 : x \text{ (Silber)} = 75,26.$$

Hat man daher aus 1,435 Grm. salpetersaurem Silberoxyd 1,214 Grm. Chlorsilber erhalten, so berechnet sich der Silbergehalt dieser Menge von Chlorsilber an Silber:

$$100 : 1,214 = 75,26 : x \text{ (Silber)} = 0,9136,$$

und in 100 Thln. salpetersauren Silberoxyds sind mithin an Silber:

$$1,435 : 100 = 0,9136 : x = 63,66 \text{ Silber.}$$



Diese Rechnungen lassen sich sehr vereinfachen; in Tabellen <sup>1)</sup> findet man z. B. den Gehalt der meisten bei der chemischen Analyse vorkommenden Verbindungen berechnet, und zwar in der Weise, dass die 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 Gewichtstheilen der Verbindungen entsprechenden Mengen der Bestandtheile angegeben sind. Man hat daher nur die Tabelle aufzuschlagen und die darin angegebenen Mengen des gesuchten Bestandtheils zu summiren, wobei man jedoch den der Stellung der Ziffer nach dem Decimalsystem entsprechenden Werth zu berücksichtigen hat.

Um daher z. B. die in 1,214 Grm. Chlorsilber enthaltene Menge von Silber zu berechnen, verfährt man in folgender Weise; zufolge der Tabelle enthält

1 Thl. Chlorsilber	0,7526 Thle. Silber, daher 1	Grm. 0,7526 Grm.
2 „ „	1,5052 „ „ „	0,2 „ 0,1505 Grm.
1 „ „	0,7526 „ „ „	0,01 „ 0,0075 Grm.
4 „ „	3,0104 „ „ „	0,004 „ 0,0030 Grm.
		<hr/> 1,214 Grm. 0,9136 Grm.

Durch Benutzung der Logarithmentafeln und Entwerfen des Ansatzes, statt mittelst Proportionen, durch die Einheitsrechnung, werden die Rechnungen nicht wenig erleichtert.

Häufig kommt der Fall vor, dass man die Menge eines Bestandtheils einer Verbindung durch die Menge eines anderen Körpers ermittelt, der mit dem ersten eine Reaction hervorbringt, deren Ende sich leicht erkennen lässt. In dieser Weise kann man z. B. in den Silberverbindungen die Menge des Silbers dadurch bestimmen, dass man die Menge des Chlornatriums misst, die zum Ausfällen des Silbers erforderlich ist; beide stehen zu einander im äquivalenten Verhältniss, und es werden daher 108 Gewichtstheile Silber durch  $(23 + 35,5) = 58,5$  Gewichtstheile Chlornatrium ausgefällt. Braucht man daher zum Ausfällen einer bestimmten Lösung eines Silbersalzes 0,836 Gewichtstheile Chlornatrium, so berechnet sich die Menge des gelöst gewesenen Silbers nach der Proportion:

$$58,5 : 0,836 = 108 : x \text{ Silber} = 1,543 \text{ Gewichtstheilen.}$$

Diese Berechnungen kommen besonders bei der chemischen Analyse mit titrirten Flüssigkeiten häufig vor.

Zur Erleichterung der Rechnungen hat Wollaston <sup>2)</sup> eine nach dem Grundsatz des Lambert'schen Rechenstabs construirte Aequivalentscale construiert, welche neuerdings (1852), nach den neueren Aequivalentbestimmungen berechnet, als chemische Rechentafel von Bädcker herausgegeben wurde. Indem nämlich die Logarithmen der Aequivalente der einfachen und einer Anzahl der wichtigsten zusammengesetzten Körper auf einem Stab als Linien abgemessen sind, und an einem verschiebbaren Stab die Logarithmen der Zahlen von 1 bis 1000 gleichfalls in demselben Maassstab in linearen Grössen aufgetragen werden, erfährt man durch blosses Verschieben des Stabs und Ablesen an der betreffenden Stelle das Resultat der einfachen Proportion.

<sup>1)</sup> Z. B. Chemische Tafeln zur Berechnung der Analysen von Marchand; ebenso Weber's Atomgewichtstabellen.

<sup>2)</sup> Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XII, S. 85.

Will man z. B. berechnen, wieviel Kalium in 100 Thln. Chlorkalium enthalten ist, so würde die Proportion

$$(39 + 35,5) : 100 = 39 : x$$

auszurechnen sein, wonach  $x = \frac{100 \cdot 39}{(39 + 35,5)}$

Man hat hiernach  $\log. x = \log. 100 + \log. 39 - \log. (39 + 35,5)$   
 $= \log. 100 - (\log. 74,5 - \log. 39).$

Man hat also nur die Differenz der Logarithmen der Aequivalente, welche durch den Abstand derselben auf dem festen Stab angegeben ist, von dem Logarithmen von 100 (dem Abstand von 0 bis 100 auf dem beweglichen Stab) abzuziehen, um den gesuchten Logarithmus zu erhalten. Durch Verschieben des Stabs lässt sich nun diese Operation einfach ausführen, und man findet durch blosses Ablesen die Grösse von  $x$ .

Die Anwendung der chemischen Rechentafel gestattet nur eine gewisse Genauigkeit ( $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{1000}$ ), die jedoch für die Praxis meist genügt. Dagegen ist einige Uebung erforderlich, und bequem wird sie nur in dem Falle, wenn einander ähnliche Berechnungen häufig wiederkehren.

Babo<sup>1)</sup> hat dem Instrument eine veränderte Form gegeben, wodurch dasselbe für die Anwendung bequemer wird, indem er, statt der zwei in einander verschiebbaren Stäbe, zwei gleiche logarithmisch getheilte Kreise anwendet, die sich um eine gemeinsame verticale Axe drehen lassen. Die Theilung ist auf Papier ausgeführt und auf Zinkplatten festgeklebt. In dem Centrum ist ferner ein Lineal (von Glas) in der Art befestigt, dass es als Radius um das Centrum der Kreise sich drehen lässt.

A. S.

**Stöpsel.** Zum Verschluss von Flaschen und dergleichen Gefässen bedient man sich entweder der Kork- oder der eingesehliffenen Glasstöpsel. Nur selten findet in neuerer Zeit der Kautschuk zu demselben Zwecke Anwendung. Der Kork (s. Bd. IV, S. 583) auch Pantoffelholz genannt, ist die äussere Rinde der im südlichen Europa wachsenden Korkeiche (*Quercus suber*); besonders Catalonien liefert sehr schöne Rinde.

Man lässt den Baum etwa 15 Jahre alt werden, macht einen ringförmigen Einschnitt rund um den Stamm des Baumes über und unter dem Stück Rinde, das man abzunehmen gewillt ist, und verbindet diese beiden Einschnitte durch einen verticalen Schnitt, so dass man den Rindencylinder ablösen kann. Nach 8 bis 10 Jahren kann man die Operation wiederholen. Die Rinde wird nun mit der äusseren Seite über Feuer gehalten und dadurch platt gelegt, oder man weicht die Rindenstücke in Wasser ein, und presst sie durch Auflegen von Steinen oder in einer Presse zu Platten und trocknet diese unter denselben. Die über Feuer getrockneten Platten sind dadurch oberflächlich geschwärzt, weshalb sie schwarzer Kork genannt werden, die gleichmässigeren feineren Rindenstücke, an der Luft getrocknet, heissen weisser Kork. Die zu viereckten Platten gepressten Rindenstücke werden in Streifen geschnitten, welche einen quadratischen Querschnitt

<sup>1)</sup> Ueber die Anwendung eines logarithmischen Proportionalkreises zur Ausführung und Controle chemischer Berechnungen von Dr. L. v. Babo, Heidelberg 1855.

haben, wenigstens wenn man Stöpsel erhalten will, die so dick sind, als das gegebene Korkstück sie zu liefern vermag. Die prismatischen Streifen werden in Stücke von etwas mehr als der Länge der beabsichtigten Korke geschnitten. Diese fasst nun der Arbeiter zwischen Daumen und Zeigefinger und schneidet daraus cylindrische oder wenig konische Stöpsel, indem er dieselben mit dem Mittelfinger drehend gegen die Schneide eines dünnen etwa 3 Zoll hohen und 6 Zoll langen Messers führt, welches in etwas geneigter Stellung mit dem Rücken auf den Tisch gestützt in der linken Hand gehalten wird. Oder der Arbeiter nimmt das Messer in die rechte, das Korkstück in die linke Hand und dreht den Kork, während er das Messer darüber hinzieht. Nachdem auf eine oder die andere Weise der Kork die runde Form erhalten hat, werden die Enden mit einem scharfen Messer ebenfalls glatt geschnitten. Man muss Stöpsel, welche luftdicht schliessen sollen, der Länge nach aus der Rinde schneiden, weil die Canäle oder porösen Stellen der Rinde dieselbe in der Richtung ihrer Dicke durchsetzen. Man ist hierdurch aber sehr beschränkt in Betreff des Durchmessers der Stöpsel. Grosse Stöpsel für Spunde und dergleichen schneidet man freilich bisweilen in der Art, dass der Stöpsel nach seiner Länge aus der Dicke der Platte genommen wird. Dieselben sind aber dann kurz, haben Canäle, welche sie senkrecht durchsetzen, sind hart und schliessen deshalb nur unvollkommen. Sollen dicke Spundstöpsel gut schliessen, so leimt man mit Hülfe von Tischlerleim, dem man Leinöl zugesetzt hat, prismatische Korkstücke, welche der Länge nach aus der Rinde geschnitten sind, zusammen und schneidet daraus die Stöpsel wie oben beschrieben.

Man hat vielerlei Maschinen<sup>1)</sup> zum Korkschnitten erfunden, keine aber hat sich bis jetzt bewährt, theils weil der Arbeiter allein im Stande ist, auf die Fehlstellen in den Korkplatten Rücksicht zu nehmen, theils weil das Messer sehr scharf sein muss, wenn der Schnitt glatt ausfallen soll und daher bei jedem Stöpsel aufs Neue auf einem Brett von weichem Holz abgezogen, sehr häufig aber auf einem feinen Schleifstein geschärft werden muss.

Das Korkholz erlangt seine ganze Zusammendrückbarkeit erst durch Klopfen oder Pressen. Wenn die Stöpsel daher fest in den Flaschenhälsen schliessen sollen, so muss man sie vorher klopfen oder mit einer flachen Zange, deren Backen zur Aufnahme des Korkes etwas ausgehöhlt sind, zusammendrücken. Auch andere hebelartige Pressen sind hierzu vielfach in Gebrauch. Sehr dicke Korkstöpsel lassen sich leicht in enge Flaschenhälse, ohne dass ein Zersprengen zu befürchten ist, einsetzen, wenn man den Stöpsel in das weite Ende einer glatten konischen Röhre einsetzt, gegen das enge Ende derselben die zu verschliessende Flasche andrückt und den Stöpsel mit Hülfe eines Stempele, der mit einem Hammer niedergeschlagen oder durch eine Hebelvorrichtung niedergedrückt wird, durch die Röhre in den Flaschenhals schiebt.

Es gelingt leicht, Stöpsel von mehr als doppeltem Durchmesser wie die Flaschenöffnung mit diesen Verkorkungsmaschinen einzusetzen. Dieselben sind in allen Fabriken, welche Champagner und andere gashaltige Flüssigkeiten darstellen, in mehr oder minder complicirter Form

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXIII, S. 172.



in Gebrauch, s. Art. Mineralwasser, künstliche, Bd. V, S. 341. Levy<sup>1)</sup> hat einen kleinen einfachen Apparat zu demselben Zwecke angefertigt, der allgemeine Verbreitung verdient.

Es ist nicht zweckmässig, die Stöpsel vor der Benützung lange in warmes Wasser zu legen. Sie werden dadurch zwar weich, quellen aber sehr stark auf und schliessen, wenn sie dann trocknen, nicht dicht. Wohl thut man aber daran, sie etwas anzufeuchten, oder kurze Zeit warmem Wasserdampf auszusetzen, ehe man sie benutzt.

Korkstöpsel, welche zum Verschluss von Gasentwicklungsapparaten dienen, welche also nicht mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, darf man nicht allzulange Zeit fest in die Flaschenhalse eingedrückt stehen lassen, weil dieselben allmähig austrocknen, hart werden und dann nicht mehr dicht schliessen, auch nicht mehr fester eingedrückt werden können, da sich eine Wulst über dem Flaschenrande an dem nicht zusammengepressten Theil des Korkstöpsels bildet.

Das Durchbohren der Korkstöpsel ist früher (Bd. IV, S. 584) beschrieben.

Um Stöpseln aus altem Korkholz ein frischeres Aussehen zu geben, behandelt man im südlichen Frankreich dieselben bisweilen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. auf 100 Thle. Wasser). Solche Stöpsel verunreinigen die damit in Berührung kommenden Flüssigkeiten und geben bisweilen zur Entstehung von Schwefelwasserstoff Veranlassung (Ulex).

Der reinlichste Verschluss der Flaschen besteht in Glasstöpseln. Man erhält aber sehr häufig schlecht und falsch eingeschliffene Stöpsel. Sind dieselben zu wenig konisch, so reiben sie sich, besonders wenn sie zugleich lang sind, leicht so fest, dass sie zu schwierig aus der Oeffnung herauszunehmen sind, besonders wenn krystallinische oder harzige Substanzen noch das Festkleben befördern; sind dieselben zu konisch, so muss man befürchten, dass sie zu wenig Reibung zeigen, beim Neigen der Flaschen abfallen. Erfahrungsmässig ist allen Anforderungen genügt, wenn ein Stöpsel für je 1 Centim. Länge sich um 2 Millim. verjüngt.

Will man einen schlecht schliessenden Stopfen nachschleifen, so ist es am bequemsten, denselben in der Drehbank einzuspannen, mit feinem Quarzsand, den man mit Wasser befeuchtet hat, zu bedecken und während der Stöpsel umläuft, allmähig unter fortwährendem Aufschieben und Zurückschieben des Flaschenhalses beide aufeinander zu schleifen, bis der Stöpsel, nachdem man allen feinen Schliff abgewaschen, sich seitlich nicht mehr hin und her bewegen lässt. Dann bestreicht man den Stöpsel mit etwas feinem Schmirgel und Oel und schleift auf gleiche Weise fein.

Will man in eine Glasflasche, welche noch nicht geschliffen oder zu der man keinen annähernd passenden Stöpsel hat, einen Stöpsel schleifen, so muss man konische Röhren von Kupferblech besitzen, Fig. 47 (s. f. S.), den Flaschenhals mit der Röhre, welche das Schleifmittel gut festhält, selbst aber wenig abgenutzt wird, ausschleifen, den Stöpsel in die Röhre einschleifen und nur das letzte Feinschleifen mit Schmirgel durch directe Reibung des Stöpsels im Flaschenhalse vollenden.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 175.

Würde man versuchen, einen Stöpsel, der einen viel kürzeren Konus darstellt, als dem Flaschenhals entspricht, direct einzuschleifen, so würde sich eine Rinne im oberen Theile desselben einschleifen und jeder Schluss unmöglich werden; wollte man einen Stöpsel wählen, der fast cylindrisch wäre, so würde sich das untere Ende des Stöpsels abrunden und in den Hals der Flasche ein Absatz oder Lager eingeschliffen werden, was ebenfalls dichten Schluss verhindern müsste.

Fig. 47.



Das Lösen von Glasstöpseln aus Glasflaschen ist oft nicht ganz leicht. Mechanische Gewalt allein pflegt ein Abbrechen des Griffes des Stöpsels zur Folge zu haben. Häufig gelingt es die Stöpsel zu lösen, wenn man den Flaschenhals erwärmt und dadurch ausdehnt. Bei einiger Vorsicht kann man dies durch Erwärmen des Halses mit einer spitzen Flamme, wie die einfachen Spirituslampen oder die Bunsen'schen Gaslampen sie liefern, meist bewirken, indem man den Hals der horizontal gehaltenen Flasche rasch darin um seine Achse dreht. Enthalten die Flaschen aber sehr flüchtige Substanzen, oder sind sie von grossem Durchmesser, so kann man auf diese Weise die Erwärmung nicht bewirken. Man schlägt dann einen langen dicken trockenen Bindfaden einmal um den Hals und zieht denselben rasch darauf hin und her. Der Bindfaden pflegt nach einiger Zeit durch die Hitze und Reibung zu zerreißen. Es gilt nun, so gut wie wenn man auf andere Weise erhitzt hat, schnell den Stöpsel kräftig zu heben, dazu empfiehlt Mohr <sup>1)</sup> den Griff des Stöpsels vorher mit einem starken Bindfaden zu versehen und diesen passend aufzuhängen, die Flasche, aber mit einem Tuche umwickelt, mit beiden Händen zu fassen und mehrmals mit kräftigem Stoss möglichst senkrecht niederzuziehen. Wenn der Stöpsel überhaupt lösbar ist, so gelingt es auf diese Weise.

Sitzt der Stöpsel in dem Glase fest, weil harzige oder krystallisirbare Substanzen zwischen beiden fest geworden sind, so gelingt es manchmal die Stöpsel zu lösen, wenn man einige Zeit ein geeignetes Lösungsmittel auf dem Rande stehen lässt. Zweckmässig erwärmt man hier den Hals, indem man die Flasche umgekehrt aufhängt, so dass besonders der Hals den Dämpfen des Wasserbades ausgesetzt ist. Nützlich ist es dann auch, die Flasche soviel als thunlich zu erkälten, weil dadurch das Eindringen des Lösungsmittels befördert wird, indem in der Flasche ein luftverdünnter Raum entsteht.

Hat man durch Erwärmen des Halses den Stöpsel gelöst, so hüte man sich ja denselben einzusetzen, bevor der Hals vollständig erkaltet ist, weil ihn dieser sonst bei seiner Zusammenziehung durch die Abkühlung sofort wieder festklemmt. Gestattet es die Natur der in dem Gefäss aufzubewahrenden Substanz, so ist ein schwaches Befetten der Stöpsel anzurathen. Auf leere Flaschen ist es zweckmässig den Stöpsel nur so aufzusetzen, dass man einen Streifen Löschpapier zwischen beide schiebt. Der Temperaturwechsel verursacht sonst nicht selten das Festklemmen.

In neuerer Zeit stellt man Stöpsel dar aus vulcanischem Kautschuk in Form der Korkstöpsel, nur etwas konischer. Dieselben sind

<sup>1)</sup> Pharm. Technik. Braunschweig 1853, S. 367.

wohl brauchbar, aber wegen der beträchtlichen Masse theuer. Auch kommt es nicht selten vor, dass, wenn sie lange nicht geöffnet werden, sie allmählig an dem Glase festkleben und dann beim Herausnehmen verdorben werden. Auch aus parallel zusammengelegten Baumwollfäden, die mit Platten von Kautschuk auf allen Seiten umgeben werden, stellt man Stöpsel her, dieselben haben jedoch nicht viel Eingang gefunden, da sie mit der Zeit alle Elasticität verlieren. Statt Stöpseln von Kautschuk sind Kappen von diesem Material viel empfehlenswerther. J.

**Stören** wird beim Versieden der Soole die erste Periode des Kochens genannt, wo vor der Abscheidung von Kochsalz sich die schwerer löslichen fremden Salze abscheiden (s. unter Kochsalz, Bd. IV, S. 424).

**Stoffe.** Die Körper lassen sich ihrem Verhalten nach einteilen in einfache (Elemente) und zusammengesetzte (chemische Verbindungen); sie wurden dann auch einzelnen Eigenschaften nach benannt, so der Sauerstoff als comburirender, zündender oder verbrennender Stoff, gegenüber den combustiblen oder brennbaren Stoffen; der Wasserstoff als wassererzeugender Stoff u. s. w.

**Stoffwechsel.** Die Materie kann nicht vernichtet werden, ihre Quantität bleibt im Bereiche der Anziehung der Erde immerdar dieselbe. Alle Veränderungen des Stoffs beruhen am Ende nur auf Platzwechsel, auf neuer Gruppierung der Moleküle. Austausch der Elemente, Verbindung, wechselseitige Zersetzung, Aufnahme und Ausscheidung, — sind der Inbegriff aller materiellen Bewegung auf unserem Planeten. So wie das scheinbare Verschwinden der Kräfte nur eine Verwandlung derselben ist, so ist die scheinbare Vernichtung des Stoffs nur eine Neugestaltung desselben. Dies alles gilt auch vom organischen Leben. Fassen wir dieses im Ganzen und Grossen auf, so zeigt sich nirgends ein Ausfall, nirgends ein Ueberschuss. Pflanzliche und thierische Generationen gehen unter, um neuen Platz zu machen, die Bestandtheile der Luft, des Wassers und des Bodens werden zu Bestandtheilen der Pflanze, die Bestandtheile der Pflanze zu Bestandtheilen des Thieres, die Bestandtheile des letzteren werden wieder zu Bestandtheilen der Luft und des Bodens. Der Kohlenstoff der Kohlensäure der Luft wird zum Kohlenstoff der Cellulose, des Amylum, Gummi, der Pflanzensäuren, der Alkaloide, des Klebers und Pflanzeneiweisses, er wird aber auch zum Kohlenstoff unseres Fleisches und Blutes, und aus unserem Leibe kehrt er in der Form von Kohlensäure in die Luft zurück, von der er stammte. Der Granit, indem er unter der Einwirkung der atmosphärischen Luft und des Wassers verwittert, liefert im aufgeschlossenen Feldspath dem Boden das Kali, welches wir in der Asche der Pflanze finden. Das Kali unseres Fleisches und Blutes stammt von den Pflanzen und pflanzenfressenden Thieren, die uns zur Nahrung dienen, durch die Verwesung unserer Leiber, und durch Ausscheidungen während des Lebens kehrt es wieder in den Boden zurück. Was in unserem Leibe organisirt ist, erhalten wir in seinen Elementen mittelbar aus der Luft, was darin anorganisch ist kommt aus dem Boden. Durch ihre Ausscheidungen während des Lebens, durch ihre Verwesung nach dem Tode geben Thiere und Men-



schen das, was von der Erde stammte, dieser wieder, was von der Luft stammte, kehrt in diese zurück.

Die Wanderungen des Stoffs stellen eine in sich geschlossene Kette dar, deren Anfangsglieder zugleich ihre Endglieder sind. Luft und Boden werden zur Pflanze, die Pflanze wird zum Thiere, das Thier wird zu Bestandtheilen der Luft und des Bodens. Dies ist es, was wir allgemeinen Stoffwechsel oder Kreislauf des Stoffes nennen.

Was wir im Gesamtgebiete der Natur als Kreislauf des Stoffes bezeichnen, das nennen wir im organischen Individuum Stoffwechsel. In jedem Zeittheilchen verliert der Thierkörper Stoff durch Umsetzung seiner Gewebe, durch Absonderung und Ausscheidung, in jedem Momente unseres Daseins geben wir der Luft und der Erde einen Theil dessen wieder, was wir diesen Medien mittelbar oder unmittelbar genommen haben. Trotz dieses beständigen Verlustes aber ändert sich das Gewicht des Körpers wenig oder nicht, trotz desselben behält er seine Form und seine Mischungsverhältnisse. Es muss ihm demnach das Verlorene wieder ersetzt werden; dies geschieht durch Zufuhr von aussen, durch die Nahrung.

Die Wanderungen des Stoffes also von dem Momente, wo er Bestandtheil eines Organismus geworden, bis zu jenem, wo er aus selbem wieder austritt, nennen wir Stoffwechsel im engeren Sinne. Der Stoffwechsel im Thierkörper besteht in der Assimilation des von aussen Aufgenommenen, in der Verwandlung der Bestandtheile seiner Nahrung in die Bestandtheile seiner Organe und Gewebe: progressive Stoffmetamorphose, und in dem allmäligen Zerfall der Organe und Gewebe zu einfacheren und einfacheren Verbindungen unter dem Einflusse des eingeathmeten Sauerstoffs und im Körper selbst liegender Bedingungen, die endlich in die Endproducte dieses Zerfalles übergeführt, den Körper verlassen: regressive Stoffmetamorphose, Rückbildung, Desassimilation.

Unter intermediärem Stoffwechsel begreift man die zwischen den intacten Geweben und Organen und den Endproducten ihres Zerfalles liegenden Wandlungen des Stoffes, der intermediären Glieder der regressiven Stoffmetamorphose. G.-B.

**Stolpenit**, Bol von Stolpen, ein in seinem Aeusseren dem Bol ganz ähnliches Mineral, welches auch häufig zum Bol gerechnet wird, sich dagegen, nach C. Rammelsberg's <sup>1)</sup> Analyse, durch einen beträchtlichen Gehalt an Kalk, 3,90 Proc., auszeichnet. Es enthält ausserdem 45,92 Kieselsäure, 22,15 Thonerde, 24,86 Wasser, nebst Spuren von Eisen und Magnesia, weshalb er die Formel  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_3 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3) + 24\text{HO}$  aufstellte. K.

**Stolzit**, Scheelbleierz, Scheelbleispath, scheelsaures Blei, Wolframbleierz, wolframsaures Blei, dystomer Bleibaryt, Bleischeelat, Scheeletine, *Tungstate of Lead*. Die Zusammensetzung entspricht nach der Analyse des von Zinnwald in Böhmen, nach Lampadius <sup>2)</sup>, der Formel  $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ . Ausser bei Zinnwald in Böhmen hat sich der Stolzit bei Bleiberg in Kärnthen, auf der Washingtongrube Grafschaft Davidson in Nord-Carolina und bei Co-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 180. — <sup>2)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXXI, S. 254.

quimbo in Chili gefunden. Der letztere enthält, nach Chapman <sup>1)</sup>, 6,37 Proc. Kalk, also nahezu 2 CaO gegen 3 PbO. Der Stolzit ist isomorph mit Scheelit, gewöhnlich in spitzpyramidalen Krystallen vorkommend, die quadratische Pyramide  $P = 99^{\circ} 43'$  und  $131^{\circ} 30'$  mit  $2P$  und  $\infty P$  und anderen untergeordneten Gestalten bildend, auch kurzprismatisch, die Krystalle oft undeutlich, spiessig, kegel- oder spindelförmig, zu kugligen, knospenförmigen, garbenförmigen Gruppen vereinigt. Undeutlich spaltbar parallel  $P$ , Bruch muschlig, grau, braun, gelb, grün, roth, wachsartig glänzend, halbdurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, milde; Härte = 3,0; specif. Gewicht = 7,9 bis 8,1. Vor dem Löthrohre auf Kohle leicht schmelzbar, die Kohle mit Bleioxyd beschlagend, beim Abkühlen zu einem krystallinischen Korne erstarrend; mit Borax in der Oxydationsflamme ein farbloses, in der Reduktionsflamme ein gelbliches, nach dem Erkalten graues undurchsichtiges Glas gebend, welches nach längerem Blasen klar und dunkelroth wird; mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme ein farbloses, in der Reduktionsflamme ein blaues Glas, mit Soda auf Kohle Bleikörner gebend; mit Salpetersäure behandelt gelbe Wolframsäure ausscheidend. K.

Stopfwachs<sup>2)</sup>. — Bienenharz, *Propolis*, nennt man die Substanz, welche die Bienen von harzigen Theilen der Bäume, z. B. von Pappelknospen, sammeln, und womit sie die Spalten ihrer Körbe überziehen. Dasselbe ist braungelb, zähe, klebrig, riecht aromatisch und storaxähnlich. Vauquelin fand darin 57 Proc. Harz, 14 Proc. Wachs und 15 Proc. einer Säure, die, nach Cadet, Gallussäure mit etwas Benzoësäure sein soll. Auch eine geringe Menge ätherischen Oels soll darin enthalten sein. Das durch Extraction mit kochendem Alkohol erhaltene Wachs scheint mit dem gewöhnlichen Bienenwachs identisch zu sein. Es schmilzt bei  $57^{\circ}$  bis  $59^{\circ}$  C. G.-B.

Storax, Styra. Unter diesem Sammelnamen kommen zahlreiche verschiedene, wahrscheinlich von verschiedenen Pflanzen stammende harzige Substanzen vor, die zum Theil mit fremden Stoffen gemischt und verfälscht, wieder unter besonderen Namen käuflich sind. Sie lassen sich eintheilen in festen Storax und flüssigen Storax, von denen beiden wieder verschiedene Arten existiren.

1. Fester Storax, *Storax calamites verus*. Diese Substanz kommt aus der asiatischen Türkei in den Handel, sie stammt wahrscheinlich von *Styrax officinalis* L., einem vielästigen Strauch oder Baum, der in den das Mittelmeer umgebenden Ländern und im Orient wächst. Der aus Einschnitten in die Rinde des Stammes ausgeflossene und daran erhärtete Saft liefert zwei Arten von Storax: Storax in Körnern, Mandelsteinstorax, der in erbsengrossen weissgelben durchsichtigen Körnern vorkommt, und Storax in Massen, unregelmässige weissgelbe oder bräunliche, mit weissem Hauche bedeckte Massen, in Schilf oder Palmblätter gewickelt, und daher *Storax calamites* genannt. Der feste Storax riecht besonders beim Erwärmen sehr angenehm aro-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 190.

<sup>2)</sup> Literatur: Vauquelin, Annal. de chim. T. XLII, S. 205; Trommsd. Journ. Bd. X. — Cadet, Bullet. de pharm. T. I; Trommsd. Journ. Bd. XVIII. — Laugier, Annal. du Mus. d'hist. nat. 1810. — Löwig, Lehrb. d. organ. Chem. Bd. II, S. 219.

matisch, schmeckt der Vanille ähnlich reizend bitter, wird zwischen den Fingern klebend, schmilzt beim Erhitzen und brennt wie ein Harz, er löst sich vollständig in Alkohol auf.

Eine dritte Art festen Storax, gemeiner Storax, *Storax calamites vulgaris*, ist ein als Pulver oder in verschiedenen grossen oft zusammengebackenen Stücken vorkommendes Gemisch, welches dem echten Storax durchaus unähnlich ist, und aus Sägespänen und dergleichen, die mit flüssigem Storax oder anderen harzigen und wohlriechenden Stoffen getränkt sind, besteht.

2. Flüssiger Storax. Dieser schon im Alterthum bekannte Balsam stammt nach Martius ebenfalls von *Styrax officinalis* L., während er, nach einer Angabe von Petiver, von *Liquidambar imberbis* Ait. gewonnen wird. Auch von diesem giebt es zwei bestimmt verschiedene Varietäten. Die eine Sorte, der durchsichtige flüssige Storax, ist, nach Guibourt, eine zähe bräunlich gelbe Flüssigkeit, deren Geruch dem des undurchsichtigen flüssigen Storax ähnlich, von dem des Liquidambarbalsams verschieden ist, und welche beim Aufbewahren an den Wänden des Gefässes ein weisses saures Sublimat bildet; er wird, nach Pereira, in irdenen Krügen zu je 14 Pfd. eingeführt, scheint indessen nicht häufig im Handel zu sein, und ist noch keiner nähern Untersuchung unterworfen worden.

Weit besser bekannt ist die zweite Sorte, der undurchsichtige flüssige Storax, der nach Martius durch Schwelung aus dem Stamme von *Styrax officinalis*, nach Wiggers<sup>1)</sup> durch Auspressen der frischen, klebrigen Rinde in einer erwärmten Presse gewonnen wird, und der über Triest in je vier Centner enthaltenden Fässern in den Handel kommt. Der flüssige Storax ist von verschiedener Farbe und verschiedener Consistenz, er ist stets undurchsichtig, meist dunkelgrau, bei mittler Temperatur zähe, terpentinartig klebend und gewöhnlich mit Wassertröpfchen auch wohl fremden Stoffen, Sand und dergleichen<sup>2)</sup> vermischt; Blyth und Hofmann untersuchten eine Sorte Storax, die bei 0° hart und spröde und so reich an Oel war, dass es mit den Fingern ausgepresst werden konnte. Er besitzt einen starken eigenthümlichen etwas an Benzol und Naphtalin erinnernden Geruch und aromatischen Geschmack; seine Bestandtheile sind Styrol, Metastyrol, Zimmtsäure, die sich zuweilen auf der Oberfläche krystallinisch abscheidet, Styracin und harzartige Substanzen. Er löst sich bis auf beigemengten Sand und dergleichen in Alkohol, und diese Lösung scheidet nach längerem Stehen Styracin in Krystallen aus.

Die älteste Untersuchung des flüssigen Storax rührt von Bouillon-Lagrange<sup>3)</sup> her, wonach die darin vorhandene freie Säure Benzoesäure sein sollte; später stellte Bonastre<sup>4)</sup> daraus das Styracin dar, während Simon<sup>5)</sup> dieses näher untersuchte, und nachwies, dass die Säure des Balsams Zimmtsäure sei, und auch das Styrol zuerst darstellte (s. d. Art.). Styrol findet sich in sehr wechselnden Mengen im flüssigen Storax, Simon erhielt bald 1,8 bald nur 0,32 Proc., Blyth

<sup>1)</sup> Dessen Pharmacognosie, S. 185. — <sup>2)</sup> Unter dem Namen *Styrax colatus* kommt im Handel ein durch Erhitzen und Durchsiehen vom Wasser und mechanischen Beimengungen befreiter Storax vor. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. T. XXVI. p. 203. — <sup>4)</sup> Journ. de pharm. [2.] T. XIII, p. 149. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd XXXI, S. 265.



und Hofmann einmal 1,87 und bei einem zweiten Versuch nur 0,71 Proc. Styrol; der Grund hiervon liegt vielleicht in der Umwandlung des Styrols in Metastyrol beim Aufbewahren des flüssigen Storax (Blyth und Hofmann), was durch das Vorkommen des Metastyrols im flüssigen Storax noch wahrscheinlicher wird. Die Identität des durch Zersetzung von Zimmtsäure oder zimmtsäuren Salzen bei höherer Temperatur erhaltenen sogenannten Cinnamols mit Styrol (s. d. Art.) lässt endlich vermuthen, dass das letztere bei der Darstellung des flüssigen Storax durch Ausschwelen erst aus der schon vorhandenen Zimmtsäure gebildet werde.

Das Styracin, zimmtsäures Styryloxyd (s. d. Art.), ist, nach Simon noch mit Zimmtsäure verbunden im flüssigen Storax enthalten, derselbe erhielt, indem er aus der alkoholischen Lösung des flüssigen Storax das Harz durch warmes Wasser fällte, in der abfiltrirten Flüssigkeit eine krystallisirbare saure Verbindung, die in Alkohol und Aether schwerer als reines Styracin und als reine Zimmtsäure löslich war, und aus der Schwefelsäure Zimmtsäure und kohlensaure Alkalien Styracin ausscheiden. Das Harz des flüssigen Storax ist, nach Simon, ein theils in Alkohol theils in Aether lösliches Hart- und Weichharz; nach E. Kopp<sup>1)</sup> dagegen enthält der flüssige Storax verschiedene Harze, die mit Hülfe ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol, Aether und Holzgeist getrennt werden können, sie sollen hart, brüchig, ziemlich wenig schmelzbar und ziemlich farblos sein.

Der feste wie der flüssige Storax finden als Heilmittel gegenwärtig nur noch selten, und wohl nur äusserlich Anwendung, früher wurden sie als innerliches Mittel bei Brustleiden gegeben; dagegen finden sie Verwendung in der Parfümerie, zu Räucherpulver und dergleichen; es ist ferner möglich, dass der flüssige Storax mit Vortheil zur Darstellung von künstlichem Zimmtöl (s. d. Art. Styryloxydhydrat, Verwandlung durch Sauerstoff) benutzt werden kann. C.

**Storchfedern.** Dieselben wurden von Gorup-Besanez<sup>2)</sup> auf ihren Kieselerdegehalt untersucht. In 100 Thln. der bei 100° C. getrockneten Federfahnen schwarzer Störche fand er 3,04 Proc. Asche; 100 Thle. derselben enthielten 30,95 Proc. Kieselerde. Die Asche enthielt weder schwefelsaure Salze noch Chlorverbindungen, dagegen Eisen und phosphorsaure Salze. G.-B.

**Styryl** nennt Kolbe das Radical  $C_{16}H_7$  des Styrols  $C_{16}H_8$ .

**Strahlanhydrit**, syn. strahliges Anhydrit.

**Strahlbaryt**, syn. strahliger Baryt.

**Strahlblende** oder **Strahlenblende**, syn. strahlige Zinkblende.

**Strahlcölestin**, syn. strahliger Cölestin.

**Strahlenheerd** s. Bd. IV, S. 424.

<sup>1)</sup> Da das von Styrol Styracin und Zimmtsäure völlig befreite Harz bei der trockenen Destillation Styrol liefert, so besteht es ohne Zweifel zum Theil aus Metastyrol (s. unter Styrol, Carius). — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI. S. 48 u. Bd. LXVI, S. 331.

## Strahlenkupfer, syn. Strahlerz.

Strahlerz, Strahlenkupfer, Klinoklas, Abichit, Siderochalcit, Aphanesit, Strahlenerz, axotomer Habronem-Malachit, diatomer Habronem-Malachit, *Cuivre arseniaté prismatique triangulaire ou trièdre*, *Aphanesite*, *Aphanèse*, *Arseniate of Copper in the form of triedral prism*, *oblique prismatic Arseniate of Copper*, *Cuivre arseniaté ferrique*, *Sideropharmakochalcit*. Das Strahlerz aus Cornwall analysirte C. Rammeisberg <sup>1)</sup> und A. Damour <sup>2)</sup>, und die Zusammensetzung entspricht der Formel  $3(\text{Cu O} \cdot \text{H O}) + 3\text{Cu O} \cdot \text{As O}_5$ . Dieses Mineral krystallisirt klinorhombisch und bildet gewöhnlich die Combination eines klinorhombischen Prisma  $\propto P = 56^\circ$  mit einer ungleichflächigen Zuschärfung an den Enden, gebildet durch die unter  $80^\circ 30'$  gegen die Hauptaxe und unter  $99^\circ 30'$  gegen die scharfe Prismenkante geneigte Basisfläche und das unter  $19^\circ$  gegen die Hauptachse und unter  $161^\circ$  gegen die andere scharfe Prismenkante geneigte hintere Querhemidoma  $\frac{3}{2}P' \propto$ , so dass die horizontale Kante der Zuschärfung  $99^\circ 30'$  misst. Ausser diesen kommen an den prismatisch verlängerten Krystallen auch noch andere Gestalten untergeordnet vor. Die parallel den Basisflächen sehr vollkommen spaltbaren Krystalle bilden oft durch Gruppierung keilförmige, halbkuglige oder nierenförmige Aggregate mit convexer Oberfläche und radialstengliger Absonderung, zum Theil mit gekrümmten Spaltungsflächen. Der Bruch ist uneben. Aeusserlich rabenschwarz, schwärzlich blaugrün, inwendig dunkelspangrün, himmelblau, smaragd- und grasgrün, glasartig, selten wachsartig glänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig, durchscheinend bis fast undurchsichtig, Strichpulver blaulich grün; wenig spröde; Härte = 2,5 bis 3,0; specif. Gewicht = 4,2 bis 4,4. Im Glaskolben erhitzt, giebt das Mineral Wasser und wird schwarz; vor dem Löthrohre ist es schmelzbar und hinterlässt ein Kupferkorn; es ist in Säuren und in Ammoniak auflöslich. K.

## Strahlgyps, syn. strahliger Gyps.

Strahlkies, Markasit, Wasserkies, Kammkies, Vitriolkies, Leberkies, Blätterkies, Weicheisenkies, Haarkies, Zellkies, Speerkies, Wasserkies, Binärkies, Schreibkies, prismatischer Eisenkies, Kausimkies, Lonchidit, Graueisenkies, *Fer sulfuré blanc*, *White Iron Pyrites*, *Cockscomb*, *Hepatic pyrites*, *cellular Pyrites*, *ferro solforato bianco*, *Fer sulfuré prismatique rhomboidal*, durch die Krystallisation zunächst von dem gleich zusammengesetzten Pyrit oder Schwefelkies,  $\text{FeS}_2$ , verschieden, krystallisirt orthorhombisch und bildet verschiedene Combinationen, in denen besonders die Prismenflächen  $\propto P = 106^\circ 5'$ , das Querdoma  $P \propto$  mit dem Endkantenwinkel  $= 64^\circ 52'$ , das Längsdoma  $P \propto$  mit dem Endkantenwinkel  $= 80^\circ 20'$ , das Längsdoma  $\frac{1}{3}P \propto$  mit dem Endkantenwinkel  $= 136^\circ 54'$  vorkommen, ausserdem auch die Basisflächen und die Pyramide  $P$ . Die Krystalle sind oft in der Richtung der Hauptachse verkürzt, wobei die Combination  $P \propto \cdot P \propto \cdot 0P \cdot \propto P$  oft noch mit der Pyramide  $P$  oberflächlich an die tesserale Combination  $O \cdot \propto O \propto$  erinnert, welche bei dem im Aussehen ähnlichen Pyrit auch vorkommt und zu Verwechse-

<sup>1)</sup> Dessen 2. Suppl. z. Mineral. Handwörterbuch S. 79. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 412.

lung bei undeutlicher Ausbildung der Krystalle veranlasst; tafelartig durch Vorherrschen der Basisflächen. Häufig sind Zwillinge, Verwachsungsfläche  $\propto P$  (der sogenannte Speerkies bei tafelartiger Combination  $0P \cdot \propto P \cdot P \propto \cdot \frac{1}{3}P \propto$ ) sich mehrfach wiederholend, die Basisflächen gestreift, parallel der Combinationskante mit  $P \propto$ . Auch Zwillinge mit der Verwachsungsfläche  $P \propto$ , also mit geneigten Hauptachsen. Mannigfach gruppiert, reihenweise, kammförmig (Kammkies), radial, dabei verwachsen zu kugligen, nierenförmigen, traubigen, knolligen u. s. w. Gestalten, mit radialstengliger bis fasriger Absonderung, die Oberfläche rauh durch hervorragende Krystallspitzen bis glatt (Strahlkies, Leberkies), bis ins Dichte, derb und eingesprengt, erdig, in Pseudomorphosen. Haarförmige Krystalle sind auch Haarkies genannt worden, aber nicht zu verwechseln mit dem gleichnamigen Schwefelnickel, NiS, dem Millerit. Undeutlich spaltbar, parallel  $\propto P$ , Bruch uneben. Graulich speisgelb, bisweilen etwas grünlichgrau oder mehr gelb, auch braun oder bunt angelaufen; Strichpulver dunkel grünlichgrau; metallisch glänzend, undurchsichtig, spröde; Härte = 6,0 bis 6,5; specif. Gewicht = 4,6 bis 4,9. Nach vielfachen Analysen der Formel  $FeS_2$  entsprechend. Im Glaskolben erhitzt, giebt er Schwefel und schweflige Säure, vor dem Löthrohre ziemlich leicht schmelzbar zu einem schwarzen magnetischen Korne. Er zersetzt sich sehr leicht durch den Einfluss des Atmosphäriens, auch im Innern der Erde, und giebt zur Bildung von Eisenvitriol und ähnlichen Verbindungen Veranlassung, seltener wandelt er sich in Brauneisenerz um. Das Mineral ist sehr verbreitet und bildet sich noch fortwährend auf nassem Wege durch Reduction schwefelsaurer Eisensalze unter dem Einflusse organischer Substanzen, so in Torfmooren, in Meerwasser, in Mineralwassern, in Kohlenlagern u. s. w. (daher Wasserkies genannt), findet sich häufig auf Gängen und Lagern, besonders häufig in jüngeren Formationen.

K.

Strahlkobaltkies nannte Glocker <sup>1)</sup> Werner's strahligen weissen Speiskobalt, welcher, wie bereits bei dem Safflorit und Smaltit angegeben wurde, bald zu dieser, bald zu jener Species gehört, je nachdem das niedrigere oder höhere specifische Gewicht dies zulässig macht, da auch strahlige Abänderungen bei dem Smaltit vorkommen können und das Vorkommen in krystallinisch-stenglig bis fasrig abgesonderten Aggregaten nicht allein auf den orthorhombischen Safflorit schliessen lässt.

K.

### Strahlmesotyp, syn. Natrolith.

Strahlschörl, Strahlstein werden vorherrschend linear krystallisirte Abänderungen des Amphibol und Grammatit genannt, welche gewöhnlich hell- bis dunkelgrün gefärbte langprismatische Krystalle  $\propto P = 124^\circ 30'$ , auch mit den Quer- und Längsflächen und mit unausgebildeten Enden darstellen und bis nadelförmig und fasrig, einzeln oder gruppiert eingewachsen vorkommen, und je nach der Menge des Eisenoxyduls bald zum Amphibol, bald zum Grammatit gehören.

K.

Strahlstilbit ist wegen des Vorkommens in strahligen

<sup>1)</sup> Handb. d. Min. S. 446.



Partien sowohl der Stilbit als auch der Desmin genannt worden, da in dieser Art des Vorkommens die verschiedene Krystallisation nicht ersichtlich ist und beide Species, wie beim Stilbit angegeben wurde, früher zusammen Stilbit genannt worden sind. K.

Strahlzeolith, syn. Stilbit und Desmin.

Strahlzeolith, gelber, syn. Prehnit.

Strakonitzit nannte V. v. Zepharovich ein nach Augit pseudomorphes Mineral im verwitterten Gneiss von Mutenitz bei Strakonitz in Böhmen, welches grünlichgelb, sehr milde und fettig anzufühlen ist und das specif. Gewicht = 1,41 hat. Vor dem Löthrohre blättert es sich auf, färbt sich in der Oxydationsflamme roth, dann braun und schmilzt unter lebhaftem Glühen mit gelbem Lichte an den Kanten zu einer schwarzen schlackigen Masse. C. v. Hauer <sup>1)</sup> fand darin 53,4 Proc. Kieselsäure, 19,9 Wasser, 15,4 Eisenoxydul, 2,9 Magnesia, 1,4 Kalk, 7,0 Thonerde. K.

Strammonium s. Datura Str.

Strass, Paste, ein sehr reines bleireiches Glas, welches zur Darstellung künstlicher Edelsteine gebraucht wird (s. Bd. III, S. 572).

Stratiotes aloides. 100 Thle. der trockenen Pflanze enthalten 17,2 Asche, darin ist in 100 Thln. nach Schulz-Fleeth <sup>2)</sup>:

Kali . . . . .	30,8	Kieselsäure . . .	1,8
Natron . . . . .	1,2	Phosphorsäure . .	2,8
Kalk . . . . .	10,7	Schwefelsäure . .	3,5
Magnesia. . . . .	14,3	Kohlensäure . . .	30,4
Eisenoxyd . . . . .	0,4	Chlornatrium . . .	2,7

Stratopöit nannte Igelström ein Mineral, welches in wechselnden Lagen mit einem anderen nicht näher bestimmten Minerale auf Paysbergs Eisengruben im Filipstadt Bergrevier in Schweden vorkommt. Es ist amorph, hat flachmuschligen Bruch, ist pechschwarz, undurchsichtig in grösseren Stücken, durchscheinend mit brauner bis braunrother Farbe in Splintern, wachsglänzend, hat braunen Strich, wird mit dem Messer leicht geritzt und hat das specif. Gewicht = 2,64. Vor dem Löthrohre auf Kohle wird es anfänglich graubraun, schmilzt dann bei stärkerer Hitze zu einer schwarzen durchscheinenden Kugel. Mit Borax giebt es ein klares, stark durch Mangan gefärbtes Glas, mit Phosphorsalz ein durchscheinendes, durch Eisen gefärbtes Glas und ein Kieselskelet, mit Soda starke Manganreaction, im Kolben Wasser. Es wird von Salzsäure unter starker Chlorentwicklung zersetzt, weisse Kieselsäure zurücklassend. Dasselbe enthält, nach Igelström <sup>3)</sup>, 35,4 Proc. Kieselsäure, 32,4 Manganoxyd, 10,3 Eisenoxyd, 8,0 Talkerde, 13,8 Wasser. K.

Straussasbest, Aehrenstein wurde ein zu Osterode am

<sup>1)</sup> Kenngott's Uebers. 1853, S. 54. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 98. —

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 192.

Harz vorkommendes Gemenge von Baryt und Thon genannt, worin der Baryt straussartig oder garbenförmig gruppirte Krystalle bildet.

K.

Streichzündhölzer s. Zündhölzer.

Streifenspath nannte Bernhardi den krystallinischen Kalkspath, dessen Spaltungstücke in Folge von Zwillingsbildung auf den Spaltungsflächen eine Streifung parallel der längeren Diagonale der Rhomboëderflächen R zeigen.

K.

Streifenthon nannte Freiesleben streifenartig gefärbten bunten Thon.

K.

Streublau s. Smalte Bd. VII, S. 1000.

Strich der Minerale. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass gefärbte Mineralsubstanzen pulverisirt eine hellere oder überhaupt eine andere Färbung zeigen als in Stücken, und da bisweilen gleichgefärbte Minerale pulverisirt sich durch die Farbe des Pulvers unterscheiden, so ist die Farbe des Pulvers unter die Merkmale der Minerale aufgenommen worden. Es ist jedoch nicht nöthig, um diese Farbe zu sehen, das Mineral jedesmal zu pulverisiren, sondern es genügt in den meisten Fällen das Ritzen, wenn man die Härte prüft, um die Farbe des Pulvers zu erkennen. Ritzt man die Minerale mit dem Messer, so sieht man dieses Pulver, ritzt man jedoch Minerale mit einander, so kann die Farbe des Pulvers zweifelhaft sein, und da man nicht alle Minerale mit dem Messer leicht ritzen kann, um dabei gleichzeitig Pulver zu erhalten, so wendet man eine rauhe weisse Porcellanbiscuitplatte an, um durch Streichen auf derselben mit dem Minerale etwas vom Minerale als Pulver abzureiben und so die Farbe des Striches oder des Strichpulvers gut auf der weissen Fläche beurtheilen zu können.

K.

Striegisan s. Wavellit.

Strömit, syn. Kieselmannan oder Rhodonit, des nach der Formel  $3\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_3$  zusammengesetzten und klinorhombisch krystallisirten Kieselmannan, der Manganaugit.

K.

Stroganowit s. Wernerit.

Strohmeyerit, syn. Silberkupferglanz.

Strohstein, syn. Karpholith.

Strohwein. Um einen zuckerreicheren Most und also einen stärkeren Wein zu erhalten, lässt man die reifen Trauben auf Stroh (damit sie nicht faulen) eintrocknen und presst sie danach.

Strom, elektrischer, s. unter Elektrizität.

Stromnit, Baryatrantonit, nannte Traill <sup>1)</sup> nach dem Fundorte, der Insel Stromness, einer der Orkaden, ein derb vorkommendes krystallinisch-stenglig abgesondertes Mineral, welches gelblichweiss ist, schwachen Perlmutterglanz hat, durchscheinend ist, die Härte = 3,5, das specifische Gewicht = 3,703 hat, vor dem Löthrohre unschmelzbar

<sup>1)</sup> Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. T. IX, p. 81; Phillips Mineralogie S. 193.

und in Säuren mit Brausen auflöslich ist. Nach Traill enthielt es 68,6 kohlensauren Strontian, 27,5 schwefelsauren Baryt, 2,6 kohlensauren Kalk und 0,1 Eisenoxyd. Da es mit Baryt vorkommt, erschien es bis jetzt zweifelhaft, ob das Stromnit genannte Mineral eine eigene Species ist oder ein mit Baryt gemengter Strontianit. K.

Stromzinn s. unter Zinn, Gewinnung.

Strontian, Strontianerde, syn. Strontiumoxyd.

Strontian, schwefelsaurer, syn. Cölestin.

Strontianhydrat, Strontiansalze s. Strontiumoxydhydrat und Strontiumoxydsalze.

Strontianit, Strontian, kohlensaurer Strontian, peritomer Halbaryt, Sulzerit, Emmonit, Strontit, *Strontites*, *Carbonate of Strontiane*, *Strontiane carbonaté*,  $\text{SrO} \cdot \text{CO}_2$ , wozu bisweilen noch etwas kohlensaurer Kalk tritt, wie in dem von Clausthal am Harz, nach Jordan <sup>1)</sup>, krystallisirt orthorhombisch, isomorph mit dem Aragonit,  $\infty P = 117^\circ 19'$ ,  $P \infty = 108^\circ 12'$  u. s. w. an den mit dem Aragonit am besten vergleichbaren Krystallen zeigend, die wenig, wie diese beiden Gestalten zeigen, in den Winkeln differiren; auch in Zwillingen wie der Aragonit, desgleichen oft nadelförmige bis spiessige, oft büschelförmig gruppirte Krystalle darstellend, auch derb, in dünnstengligen bis faserigen Aggregaten, selten mit krystallinisch-körniger Absonderung. Deutlich spaltbar parallel  $\infty P$ , undeutlich nach den Flächen des Längsdoma  $2 P \infty = 69^\circ 16'$ . Bruch uneben bis kleinsmuschlig. Farblos, grau, gelblich, grünlich bis blass gelb und blass grün gefärbt, glasartig glänzend, auf den Bruchflächen wachsartig, durchscheinend, selten bis durchsichtig; Strich weiss; spröde; Härte = 3,5; specif. Gewicht = 3,6 bis 3,8. Vor dem Löthrohre bei starker Hitze an den äussersten Kanten schmelzbar, zu blumenkohlartigen ästigen Formen anschwellend, stark leuchtend und die Löthrohrflamme purpurroth färbend; in Säuren leicht mit Brausen auflöslich. Wird die Lösung in Salzsäure eingedampft und der Rückstand mit Alkohol übergossen, so brennt dieser angezündet mit carminrother Flamme, sowie auch mit der Solution in Salzsäure getränktes Papier beim Verbrennen diese Färbung zeigt. Das besonders auf Erzgängen in krystallinischen Schiefern und im Uebergangsgebirge vorkommende Mineral ist ziemlich selten und findet sich beispielsweise bei Strontian in Schottland, Bräunsdorf bei Freiberg in Sachsen, Clausthal am Harz, Leogang in Salzburg, Hamm in Westphalen, Gaveradi in Graubünden und am Riesendamm in Irland. K.

Strontianocalcit nannte Genth <sup>2)</sup> einen Strontian enthaltenden Kalkspath von Girgenti in Sicilien, der, in Form und Spaltbarkeit mit dem Kalkspath übereinstimmend, den Strontiangehalt vor dem Löthrohre durch schwach carmoisinrothe Flamme erkennen lässt. Die Krystalle sind zu kugligen Massen vereinigt, farblos und durchsichtig bis weiss und durchscheinend und perlmutterartig glänzend. K.

<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. Bd. LVII, S. 344. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 479.



Strontiansalze s. Strontiumoxydsalze, S. 349.

Strontianwasser, die wässrige Lösung von Strontiumoxydhydrat (s. d. Art.).

Strontit, Strontites, syn. Strontianit.

Strontium<sup>1)</sup>, Element, Radical der Strontianverbindungen. Zeichen Sr. Aequivalentzahl 43,9 (548,2). Nach neueren Versuchen von Dumas<sup>2)</sup> = 43,73 (546,6).

Das Strontium, welches niemals frei in der Natur vorkommt, findet sich oxydirt meist in Verbindung mit Schwefelsäure als Cölestin, oder mit Kohlensäure als Strontianit. In geringer Menge findet man es noch im Arragonit und Brewsterit, und spurenweise in vielen Mineralwässern (Karlsbad, Kaiser-Franzensbrunnen und Salzquelle bei Eger etc.), im Meerwasser und manchem Brunnenwasser.

Das Strontium wurde zuerst von Davy wie das Barium und Calcium dargestellt, Hare gewann es in ähnlicher Weise und Clarke erhielt es ganz in derselben Weise wie er das Barium erhalten (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 646), auf der Kohle mittelst des Newman'schen Schmelzapparates.

Ein neueres Verfahren zur Darstellung des Strontiums verdanken wir Matthiessen. In einen kleinen Tiegel wird eine Thonzelle eingesetzt und beide mit wasserfreiem Chlorstrontium, dem man etwas Salmiak zugemischt hat, in der Art gefüllt, dass die geschmolzene Masse in der Thonzelle etwas höher steht als in dem Tiegel. Ein als positives Polende dienender Cylinder von Eisen umgiebt die Thonzelle, und in dieselbe taucht ein kurzer sehr dünner Eisendraht, welcher an einen dickeren Eisendraht befestigt ist, beide umgeben von einer irdenen Pfeifenröhre. Man leitet nun den Strom von 6 Kohlen-Zinkelementen durch die Masse, welche man erhitzt. Wird hierbei die Temperatur so regulirt, dass die in der Thonzelle enthaltene Masse nur oberflächlich erstarrt, so scheidet sich das Strontium in Stückchen bis zu 0,5 Grm. Gewicht unter der gebildeten Kruste ab.

Nach Caron<sup>3)</sup> wird das Chlorstrontium durch Schmelzen mit einer Legirung von Natrium mit Blei, Zinn u. a. Metallen reducirt. Mit Natrium allein in einem verschlossenen Tiegel liess das Chlorid sich nicht zersetzen.

Davy fand das Strontium dem Barium an Farbe ähnlich, wenig glänzend, in Vitriolöl untersinkend und ductil. Auch Clarke erhielt es als silberweisses Metall. Nach Matthiessen ist das Strontium dem Calcium an Eigenschaften sehr ähnlich, nur ist seine Farbe etwas heller, specif. Gewicht 2,504 bis 2,580. Hl.

Strontium, Erkennung und Bestimmung desselben. Die Verbindungen des Strontiums zeigen die grösste Aehnlichkeit mit denen des Bariums.

<sup>1)</sup> Clarke, Gilb. Annal. Bd. LV, S. 28; Bd. LXII, S. 382. — Davy, ebend. Bd. XXX, S. 375; Bd. XXXII, S. 373. — Hare, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 249. — Matthiessen, Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. VIII, S. 107; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 347. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LV, p. 129; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 20. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XLVIII, p. 440; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 114; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1859, S. 130.

### 346 Strontium, Erkennung u. Bestimmung desselben.

Kalihydrat, Ammoniak, einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien, Cyankalium und phosphorsaures Natron geben in den Lösungen der Strontiumsalze ähnliche weisse Niederschläge wie in denen der Barytsalze.

Jodsaures Natron bringt nur in concentrirten Strontianlösungen sogleich einen weissen Niederschlag von jodsaurem Strontian hervor; in verdünnten Lösungen tritt derselbe erst nach einiger Zeit hervor. Ueberchlorsäure bewirkt keine Fällung, ebenso wenig Kieselfluorwasserstoffsäure weder beim längeren Stehen noch beim Erwärmen.

Neutrales chromsaures Kali bringt erst nach längerer Zeit einen gelben krystallinischen in Salpetersäure löslichen Niederschlag von chromsaurem Strontian hervor. Dagegen erzeugen das saure chromsaure Kali wie auch der chromsaure Strontian keine Fällungen.

Verdünnte Schwefelsäure oder die Lösungen schwefelsaurer Salze geben in den Lösungen der Strontiumsalze einen in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Strontian. In verdünnten Lösungen, besonders wenn dieselben viel freie Säure enthalten, entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, dies geschieht auch in concentrirten Lösungen, wenn man zur Fällung Gyps-lösung anwendet. Zusatz von Weingeist befördert die Ausscheidung des schwefelsauren Strontians. Salzsäure und Salpetersäure lösen den Niederschlag in bemerkbarer Menge, das dabei erhaltene Filtrat wird von Chlorbarium getrübt. Der Niederschlag ist je nach den verschiedenen Salzen, aus welchen er erhalten wurde, häufig verschieden. Aus Strontiumchlorid gefällt ist er schwer, aus der unconcentrirten Lösung des salpetersauren Salzes dagegen erhält man ihn höchst voluminös, welche Beschaffenheit er indessen durch längeres Stehen oder Kochen verliert.

Freie Oxalsäure wie auch saures-oxalsaures Kali geben in den neutralen Strontianlösungen nach einiger Zeit, auf Zusatz von Ammoniak sogleich einen weissen Niederschlag.

Oxalsaurer Baryt in verdünnter Lösung bringt in concentrirten Strontianlösungen sogleich, in verdünnten nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag hervor.

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak giebt nur in den concentrirten Lösungen der Strontiumsalze und erst nach längerer Zeit einen in Säuren löslichen Niederschlag.

Barytwasser fällt erst nach längerer Zeit Strontiumoxydhydrat.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen in den Lösungen der Strontiansalze keine Niederschläge.

Ferrocyankalium giebt nur in äusserst concentrirten Lösungen eine unbedeutende Trübung, selbst bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Verdünnte Lösungen werden davon wie auch von Ferridcyankalium gar nicht gefällt.

Die in Wasser unlöslichen Strontiansalze lösen sich in Salzsäure oder Salpetersäure. Das schwefelsaure Salz wird schon durch Digestion mit den Lösungen von kohlensaurem Ammoniak oder doppelt-kohlensauren Alkalien zerlegt, rascher durch Kochen mit einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem und 3 Thln. schwefelsaurem Kali.

Wird eine Strontiumverbindung in Weingeist gelöst, oder wenn

darin unlöslich fein gepulvert mit demselben übergossen und dieser angezündet, so brennt er mit schön carminrother Flamme. Rührt man mit einem Glasstabe die Masse um, oder erhitzt man die alkoholische Flüssigkeit während des Brennens zum Kochen, so wird die Färbung intensiver. Dieselbe Färbung ertheilen die Strontiansalze der äusseren Löthrohrflamme, kohlensaurer und schwefelsaurer Strontian weniger intensiv als Chlorstrontium, indessen tritt bei einem Zusatz von Chlorsilber zu den ersteren die Färbung viel deutlicher hervor. Die Anwesenheit von Baryt oder von Natron modificirt die genannte Färbung der Flamme, sie kann durch dieselben völlig verhindert werden. Bei der Spectralanalyse zeigt sich das Strontium deutlich durch eine blaue Linie und verschiedene rothe (s. d. Art. Spectrum). Mit Soda auf Platinblech geschmolzen, liefern die Strontianverbindungen eine in der Hitze klare durchsichtige beim Erkalten trübe werdende Masse.

Um den Strontian quantitativ zu bestimmen, kann man ihn entweder als schwefelsaures oder kohlensaures Salz wägen. Die erstere Methode kann man nur bei Flüssigkeiten anwenden, welche keine in Weingeist unlöslichen Salze enthalten. Man fügt alsdann zu der nicht zu verdünnten Lösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, und mischt mit einem der Lösung gleichen Volumen Weingeist. Nach mehrstündigem Stehenlassen filtrirt man ab, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht. Für den Fall man genöthigt ist, den Strontian mit Schwefelsäure zu fällen, der Zusatz von Alkohol aber aus irgend welchen Gründen unzulässig ist, so muss man die concentrirte Lösung nach dem Vermischen mit der Schwefelsäure vor dem Filtriren 24 Stunden in der Kälte stehen lassen.

Dieser Methode ist bei weitem die Fällung des Strontians als kohlensaures Salz vorzuziehen wegen der grösseren Unlöslichkeit desselben. Man fällt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, welches mit freiem Ammoniak versetzt ist, lässt die Flüssigkeit einige Stunden in der Wärme stehen, filtrirt ab, wäscht mit ammoniakhaltendem Wasser aus, trocknet und glüht.

Hat man den Strontian an eine flüchtige Säure gebunden in einer Lösung, die keine fixe Substanzen enthält, so dampft man die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale nach dem Zusatz von wenig überschüssiger Schwefelsäure ein, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen und glüht.

Bei Verbindungen des Strontians mit organischen Säuren erhitzt man die gewogene Verbindung in einem Platintiegel bis keine Dämpfe mehr entweichen, verbrennt unter verstärktem Erhitzen alle Kohle, befeuchtet mit etwas gelöstem kohlensauren Ammoniak, glüht schwach und wägt.

Der Strontian kann auch als oxalsaures Salz ausgefällt, und wie beim Calcium (s. d. Art.) angegeben weiter behandelt werden.

Die Trennung des Strontians von den durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällbaren Körpern ist sehr einfach, und bedarf keiner weiteren Erörterung.

Um den Strontian vom Baryt zu trennen, versetzt man die neutrale oder schwach saure Lösung mit überschüssiger Kieselflussssäure, fügt Alkohol hinzu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt ab, wäscht mit schwachem Weingeist aus und fällt aus dem Filtrat den Strontian durch verdünnte Schwefelsäure. Sind die Erden als schwefelsaure Salze vorhanden, so



behandelt man, nach Rose<sup>1)</sup>, am besten bei gewöhnlicher Temperatur, wiederholt mit einer Lösung von kohlensaurem Kali. Der ausgewaschene Rückstand hinterlässt bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure nur den schwefelsauren Baryt. Statt des kohlensauren Kali kann man eben so gut auch kohlensaures Ammoniak, nicht aber kohlensaures Natron anwenden. Eine andere, indessen nur annähernd genaue Methode zur Trennung der beiden Erden ist von Berzelius vorgeschlagen. Die Auflösung der beiden Erden, welche neutral sein muss, wird mit viel Wasser verdünnt und alsdann mit neutralem chromsauren Kali versetzt, welches nur den Baryt fällt. In der abfiltrirten Lösung fällt man den Strontian durch kohlensaures Ammoniak.

Zur Trennung der beiden Basen kann man sich auch der indirecten Methode bedienen, indem man sie als wasserfreie Chlormetalle oder kohlensaure Salze wägt und diese in schwefelsaure Salze verwandelt.

Von Kalk trennt man den Strontian, indem man die salpetersauren Salze der Oxyde mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch nur das Kalksalz gelöst wird. Man filtrirt den ungelösten salpetersauren Strontian ab, wäscht ihn mit Alkohol, löst ihn in Wasser und fällt den Strontian durch Schwefelsäure. Statt Alkohol nimmt man, nach Rose, besser ein Gemenge von gleichen Volumen Alkohol und Aether.

Auf indirectem Wege können die beiden Basen in der Art bestimmt werden, dass man sie zuerst als kohlensaure und dann als schwefelsaure Salze wägt.

Die salpetersauren Salze können auch durch Kieselflussssäure ganz in derselben Weise wie Strontian und Baryt geschieden werden.

Rose<sup>2)</sup> trennt Strontian und Kalk, indem er die concentrirte Lösung der Salze mit der 50fachen Menge von schwefelsaurem Ammoniak (in dem 4fachen Wasser gelöst) mengt; man kocht das Gemenge einige Zeit unter Zusatz von etwas Ammoniak oder lässt es 12 Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak nach; der Rückstand ist schwefelsaurer Strontian, er wird nach dem Glühen mit etwas Schwefelsäure nochmals geglüht, und gewogen.

Hat man Strontian neben Magnesia zu bestimmen, so fällt man ersteren mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von Salmiak, die Magnesia kann alsdann im Filtrat mit phosphorsaurem Natron ausgeschieden werden.

Um den Strontian von der Thonerde zu trennen, fällt man letztere entweder mit reinem Ammoniak, oder nach Zusatz desselben mit Schwefelammonium, wobei ein zu grosser Ueberschuss von Ammoniak und Luftzutritt zu vermeiden ist, wegen der möglichen Bildung von kohlensaurem Strontian. Der Strontian kann im Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt werden.

Von den Alkalien trennt man den Strontian durch Fällen desselben mit Schwefelsäure oder kohlensaurem Ammoniak.

HI.

**Strontiumbromid, Bromstrontium:**  $\text{SrBr}$ . Man erhält es wasserfrei durch Abdampfen und Erhitzen der Lösung von kohlen-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 286; Bd. XCV, S. 287.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CX, S. 296.

saurem Strontian in Bromwasserstoffsäure. Es bildet so eine weisse beim Glühen unzersetzt schmelzende Masse. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit 6 Aeq. Wasser in langen Nadeln, welche in trockener Luft, selbst über Schwefelsäure, nicht verwittern. Sie schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser und verlieren es alsdann. Das Salz löst sich leicht in Wasser, auch etwas in Weingeist und brennt diese Lösung in letzterem mit purpurrother Flamme. *Hl.*

Strontiumchlorid, Chlorstrontium:  $\text{Sr Cl}$ . Es wird aus dem Cölestin ganz in derselben Weise dargestellt wie das Chlorbarium aus Schwerspath (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 651). Das krystallisirte Salz  $\text{Sr Cl} + 6 \text{ aq.}$  bildet lange zerfliessliche Nadeln. Diese schmelzen beim Erhitzen unter Verlust alles Wassers und lassen das wasserfreie Chlorstrontium als eine weisse emailleartige oder bei völliger Reinheit, nach Dumas, glasartig durchsichtige Masse zurück. Diese absorbirt 4 Aeq. Ammoniak, indem sie sich dabei in ein weisses Pulver verwandelt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, in 116,4 kaltem und 262 Thln. kochendem Alkohol von 99 Proc. (Fresenius<sup>1)</sup>); letztere Lösung brennt mit schön carminrother Flamme. *Hl.*

Strontiumcyanid ist nicht bekannt.

Strontiumfluorid, Fluorstrontium,  $\text{Sr Fl}$ , wird aus reinem oder kohlen-saurem Baryt mit Fluorwasserstoff, oder aus Fluornatrium durch doppelte Zersetzung genau so dargestellt wie das Bariumfluorid (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 653). Weisses Pulver in Wasser und in überschüssiger wässeriger Flusssäure unlöslich. *Hl.*

Strontiumjodid, Jodstrontium:  $\text{Sr I}$ . Man erhält das Salz durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit Strontian oder Schwefelstrontium und nachheriges Abdampfen. Es kann bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung geschmolzen werden, bei Luftzutritt entweicht Jod und Strontian bleibt zurück. Löst sich leicht in Wasser und kann daraus krystallisirt erhalten werden. *Hl.*

Strontiumoxyd, Strontian, Strontianerde,  $\text{Sr O}$ , *Strontiana caustica s. pura*. In den Argyleshire'schen und Geadshill'schen Bergwerken zu Strontian in Schottland ward (1787) ein anfangs für kohlen-sauren Baryt gehaltenes Mineral gefunden, welches wegen der beobachteten besonderen Wirkung auf die Flamme von Crawford<sup>2)</sup> und Cruikshank fast gleichzeitig untersucht wurde. Beide Chemiker schlossen aus ihren Versuchen auf das wahrscheinliche Vorhandensein einer neuen Erde, nach ihrem Fundorte Strontian genannt, und Hope<sup>3)</sup> erkannte (1791), dass das Mineral aus jener neuen Erde und Kohlensäure bestehe, eine Thatsache, welche später von Klaproth<sup>4)</sup>, Kirwan und Higgins<sup>5)</sup> und Anderen bestätigt wurde.

Zur Darstellung des Strontians verfährt man ganz in derselben Weise wie bei der Darstellung des Bariumoxydes (s. Bd. II, S. 656),

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 927. — <sup>2)</sup> Mem. of the Soc. of Manchester. — <sup>3)</sup> Transact. of the royal Soc. of Edinburgh. — <sup>4)</sup> Crell's chem. Annal. 1793, Bd. II, S. 189 u. 1794, Bd. I, S. 99. — <sup>5)</sup> Crell's chem. Annal. 1795, Bd. II, S. 119 u. 205.

## 350 Strontiumoxydhydrat. — Strontiumoxydsalze.

man glüht entweder salpetersauren Strontian, oder kohlensauren Strontian für sich oder mit Kohle im heftigsten Essenfeuer.

Das Strontiumoxyd bildet eine grauweisse poröse Masse, von 3,0 bis 4,0 specif. Gewicht nach Davy, 3,932 nach Karsten. Es ist unschmelzbar, nicht flüchtig, und leuchtet beim Erhitzen in der Löthrohrflamme mit blendend weissem Lichte. Es schmeckt und reagirt alkalisch. Mit Wasser befeuchtet zerfällt es unter Wärmeentwicklung zu einem weissen Pulver, bringt man nur die hinreichende Menge Wasser dazu, so erhärtet es zu krystallinischem Strontiumoxydhydrat. *III.*

**Strontiumoxydhydrat, Strontianhydrat,  $\text{SrO} \cdot \text{HO}$ ,** entsteht, wie angegeben, durch Befeuchten des Strontiumoxyds. Löst man dies Hydrat in 5 bis 6 Thln. kochendem Wasser, filtrirt heiss und lässt in einem verschlossenen Gefässe langsam erkalten, so erhält man kleine nadelförmige durchsichtige Krystalle,  $\text{SrO} \cdot \text{HO} + 8 \text{ aq.}$ , welche an der Luft zerfallen und zuletzt in kohlensaures Salz sich umwandeln. Bei  $100^{\circ}\text{C}$ . oder höher erhitzt verlieren die Krystalle 50 Proc. Krystallwasser und lassen das einfache Hydrat zurück. Werden die Krystalle zum schwachen Glühen erhitzt, so erhält man das Hydrat geschmolzen, es liefert dann beim Erkalten eine grauweisse strahlige Masse. Nach Bloxam verliert das Strontianhydrat bei Rothglühhitze alles Hydratwasser, so dass wasserfreies Strontiumoxyd zurückbleibt.

Die Krystalle brauchen 80 Thle. kaltes und 2,4 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Man erhält das Strontianwasser, eine farblose alkalisch reagirende Lösung, welche an der Luft Kohlensäure anzieht und sich mit einer Haut von kohlensaurem Strontian überzieht. *III.*

**Strontiumoxydsalze, Strontiansalze.** Das Strontiumoxyd bildet mit den Sauerstoffsäuren leicht Salze. Das dem Oxyd entsprechende Sulfuret verbindet sich mit den Sulfiden des Wasserstoffs, Kohlenstoffs, Tellurs, Arsens, Antimons, Molybdäns und Wolframs zu Schwefelsalzen. Mit Chlor, Brom, Jod, Fluor und Schwefelecyan bildet das Strontium Haloïdsalze, eine Verbindung mit Cyan ist noch nicht dargestellt.

Die Strontiumsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Sie haben die grösste Aehnlichkeit mit den Bariumsalzen und sind mit denselben meistens isomorph. Die giftigen Eigenschaften der letzteren theilen sie indessen nicht. Das schwefelsaure Salz (Cölestin) und das kohlensaure Salz (Strontianit) finden sich natürlich. Die Sauerstoffsalze sind meist krystallisirbar, theils löslich theils unlöslich in Wasser. Sehr schwer lösen sich der schwefelsaure, borsaure und oxalsaure Strontian, völlig unlöslich in Wasser ist das kohlensaure Salz. Das salpetersaure Salz ist fast unlöslich in absolutem Alkohol. Die Haloïdsalze, ebenfalls meist im krystallisirten Zustande bekannt, lösen sich, ausser dem Fluorstrontium, leicht in Wasser und Weingeist.

Das Chlorstrontium ist in Salzsäure schwerer löslich als in Wasser und es entsteht daher in den sehr concentrirten Lösungen der in Wasser löslichen Strontiumsalze durch die genannte Säure eine Fällung, die in viel Wasser sich wieder auflöst. Auch in der Lösung des salpetersauren Strontians bewirkt Salpetersäure indessen erst nach sehr langer Zeit eine theilweise Fällung.

Alle Strontiumsalze zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, die



äussere Löthrohrflamme oder den brennenden Weingeist schön carminroth zu färben. Besonders schön beobachtet man diese Färbung beim Chlorstrontium und kann dieselbe bei anderen Verbindungen durch Befeuchten derselben mit Salzsäure erhöht werden.

Von den so ähnlichen Bariumverbindungen unterscheiden sich die löslichen Strontiumverbindungen besonders wegen ihrer Nichtfällbarkeit durch Kieselflussssäure und Kaliumeisencyanür. Gypslösung bringt in Strontianlösungen nicht sogleich eine Fällung hervor, und eine Lösung von schwefelsaurem Strontian kann Strontiansalze nicht fällen, wohl aber Barytsalze; ebenso fällt chromsaurer Strontian nur die letzteren.

*Hl.*

**Strontiumsulfhydrat.**  $\text{SrS} \cdot \text{HS} + x \text{ aq.}$  Es wird erhalten, indem man durch in Wasser vertheiltes Schwefelstrontium oder durch Strontianwasser Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung leitet, oder indem man Strontiumsulfuret in wenig kochendem Wasser löst, wobei ersteres in Oxydhydrat und Sulfhydrat zersetzt wird.

Berzelius hat aus der nach der ersten Methode erhaltenen Lösung im Vacuum über Vitriolöl grosse gestreifte Säulen erhalten, die beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, dieses und Schwefelwasserstoff verlieren und in Strontiumsulfuret übergehen. Das übrige Verhalten ist ganz das der analogen Bariumverbindung (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 661).

*Hl.*

**Strontiumsulfocyanür, Rhodanstrontium:**  $\text{Sr Cy S}_2 + 3 \text{ aq.}$  Man stellt es dar durch Sättigen von Rhodanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Strontian. Das Filtrat wird zuerst im Wasserbade, dann über Vitriolöl verdunstet. Man erhält, nach Meitzendorff<sup>1)</sup>, Warzen, die über Schwefelsäure leicht verwittern. Diese enthalten 3 Aeq. Krystallwasser, welche erst weggehen, wenn das Salz zwischen 160° und 170° C. anfängt zersetzt zu werden. Es ist zerfliesslich, löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

*Hl.*

**Strontiumsulfuret, SrS.** Die Darstellung, am einfachsten durch Reduction des schwefelsauren Salzes mittelst Kohle oder Wasserstoff, ist ganz analog der des Bariumsulfurets (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 662). Durch Lösen in viel kochendem Wasser wird die Verbindung zersetzt, man erhält beim Erkalten Krystalle von reinem Strontian, währenddem Strontiumsulfhydrat in Lösung bleibt. Wird Strontiumsulfuret mit einer nicht hinreichenden Menge Wasser ausgezogen, so löst dies hauptsächlich Strontiumsulfhydrat; behandelt man nun den bleibenden Rückstand mit neuen Mengen von Wasser, so löst dieses fast reines Strontiumoxyd. Das Strontiumsulfuret soll, wenn es dem Tageslicht ausgesetzt war und dann ins Dunkle gebracht wird, mit röthlichem Scheine leuchten.

*Hl.*

**Strontiumsuperoxyd, Strontiumhyperoxyd:**  $\text{SrO}_2$ . Es ist dieser von Thénard entdeckte Körper nur im Hydratzustande bekannt. Man erhält ihn durch Mischen von Strontianwasser mit Wasserstoffsuperoxyd in glänzenden Schuppen.

*Hl.*

**Strontspath syn. Cölestin.**

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LVI, S. 70.

Struthin, syn. Saponin (Bd. VII, S. 240).

Struvit nannte Ulex <sup>1)</sup> eine eigenthümliche Substanz, die sich zuerst nach dem grossen Brand von 1842 bei dem Umbau der Nikolai-kirche in Hamburg in einer 10 bis 12 Fuss mächtigen Moorerdeschicht, später auch nach A. Meyer <sup>2)</sup> in einem gemauerten und über 10 Jahre verschütteten Reservoir gefunden hatte, nach Scherling <sup>3)</sup> auch bei Ratzeburg vorkam. Der Struvit enthält, nach Ulex <sup>4)</sup>, Ammoniumoxyd, Magnesia, Phosphorsäure und Wasser mit etwas Eisen- und Mangan- oxydul nahezu in dem Verhältniss 1 Aeq. AmO, 2 MgO, 12 HO und 1 PO<sub>5</sub>, woraus man die Formel  $3(\text{RO} \cdot 3\text{HO}) + 3\text{HO} \cdot \text{PO}_5$  aufstellen kann. Er krystallisirt orthorhombisch hemimorph, zuweilen auch hemiëdrisch. Die Krystalle zeigen zur Hälfte ausgebildete Combinationen eines Querdoma  $P \infty$  mit dem Endkantenwinkel  $= 63^\circ 7'$ , der Längsdomen  $4 P \infty$  und  $P \infty = 95^\circ$ , der Längsflächen  $\infty P \infty$  und einer Basisfläche mit noch anderen untergeordneten Gestalten, und sind vollkommen parallel den Längsflächen spaltbar. Er ist farblos bis gelb und braun gefärbt, glasartig glänzend, wenn er nicht durch den Einfluss der Luft matt geworden ist, halbdurchsichtig bis undurchsichtig, hat die Härte  $= 1,5$  bis  $2,0$ , das specif. Gewicht  $= 1,66$  bis  $1,75$ . K.

Strychneen s. unter Strychnin, Verwandlung, S. 357.

Strychnin. Eine nicht flüchtige organische Base, (1818) von Pelletier und Caventou <sup>5)</sup> in den St. Ignatiusbohnen entdeckt. Die Formel ist C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Regnault <sup>6)</sup>, Nicholson und Abel <sup>7)</sup>]; früher waren, nach den Untersuchungen von Liebig und von Regnault die Formeln C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>; C<sub>44</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; C<sub>44</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; C<sub>88</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub> angenommen. — Nach den neueren Resultaten einer grossen Reihe von Salzen kann man die Richtigkeit der Formel C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht bezweifeln. Die Formeln C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und C<sub>44</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> legen die Vermuthung nahe, dass hier zwei in der Zusammensetzung verschiedene Strychnine vorliegen. Schützenberger <sup>8)</sup> hat nun angegeben, dass das Strychnin nicht stets dieselbe Zusammensetzung habe, sondern dass drei Basen hier gemengt seien; C<sub>40</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und C<sub>44</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; aus einer verdünnten Lösung von Chlorwasserstoff-Strychnin scheiden sich nach ihm auf Zusatz von Ammoniak alsbald lange feine Nadeln von C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus, die davon abgegossene Flüssigkeit setzte später octaëdrisches Strychnin, C<sub>44</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ab. Diese Beobachtungen bedürfen weitere Bestätigung. Das Strychnin verhält sich wie eine Nitrilbase, es ist demnach ein tertiäres Diamid.

Nach Pelletier und Caventou haben besonders Henry <sup>9)</sup>, Wittstock <sup>10)</sup>, Robiquet <sup>11)</sup>, Cariol <sup>12)</sup> u. A. Methoden zu seiner

<sup>1)</sup> Hausmann's Handb. d. Min. Bd. II, S. 1006. Controverse über die Frage: Was ist Mineralspecies? Hamburg, 1846. — <sup>2)</sup> Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. Bd. VI, S. 642. — <sup>3)</sup> 24. Versamml. d. deutsch. Naturf. zu Kiel 1846. — <sup>4)</sup> v. Leonh. neues Jahrb. d. Min. 1851, S. 51. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. X, p. 142; T. XXVI, p. 46. — <sup>6)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVIII, p. 113; Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XXVI, S. 10; Bd. XXIX, S. 29. — <sup>7)</sup> Ebendas. Bd. LXXI, S. 79; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 401. — <sup>8)</sup> Compt. rend. T. XLVII, p. 79 u. 235. — <sup>9)</sup> Journ. de pharm. T. VIII, p. 401; T. XVI, p. 752; T. XVII, p. 453. — <sup>10)</sup> Berzelius' Lehrbuch, 5te Aufl., 1848, Bd. V, S. 68. — <sup>11)</sup> Journ. de pharm., T. XI, p. 580. — <sup>12)</sup> ibid. T. XI, p. 472.

Darstellung angegeben; Liebig, Dumas, Regnault, Gerhardt u. A. haben die Zusammensetzung untersucht; Nicholson und Abel, Marchand, Otto, Anderson u. A. haben sich mit Ermittlung des Verhaltens der Base und ihrer Salze beschäftigt.

Das Strychnin ward zuerst in den St. Ignatiusbohnen (den Früchten von *Strychnos St. Ignatii*) aufgefunden, dann aber auch in dem Samen (Krähenaugen, *Nuces vomicae*) und der Rinde (falscher Angusturarinde) von *Strychnos nux vomica* aufgefunden, wie auch in dem Schlangenhholz (von *Strychnos colubrina*) und in dem höchst giftigen Präparat Upas-Tienté oder Woorare (von *Strychnos Tieuté*), welches die Eingebornen von Borneo, den Molukken u. s. w. zum Vergiften der Pfeile anwenden; wahrscheinlich findet es sich auch noch in anderen Strychnos-Arten. Das Strychnin findet sich in den genannten Pflanzentheilen meistens in Begleitung von Brucin, und vielleicht neben einer anderen noch wenig bekannten Base, dem Igasurin; diese Base ist an eine organische Säure gebunden, die Igasur- oder Strychnossäure, welche Berzelius als identisch mit Milchsäure betrachtet (s. S. 378).

Zur Darstellung von Strychnin wendet man in Bezug auf die Ausbeute am vortheilhaftesten die St. Ignatiusbohnen an, weil diese nur wenig Brucin enthalten. Die geraspelten Bohnen werden durch Digeriren mit Aether von Fett befreit, danach wiederholt mit Alkohol ausgekocht, von dem Filtrat wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und Magnesia behandelt, oder mit kaustischem Kali gefällt, der Niederschlag dann mit kochendem Alkohol behandelt und das Filtrat krystallisirt.

Die Krähenaugen enthalten weniger Strychnin als die Ignatiusbohnen, und daneben in merkbaren Mengen Brucin; man benutzt sie dennoch gewöhnlich zur Darstellung von Strychnin, weil man sie leichter als die Ignatiusbohnen erhalten kann. Die Krähenaugen werden am besten als ein feines Pulver verwendet; sie werden zu dem Ende in einem Backofen stark gedörst, und dann sogleich gestossen, ehe sie wieder Feuchtigkeit anziehen.

Pelletier und Caventon stellen das Strychnin aus den Krähenaugen (oder dem Schlangenhholz) dar, indem sie die geraspelte Substanz mit Alkohol auskochen, das beim Abdestilliren des Alkohols bleibende Extract in Wasser gelöst zur Abscheidung des Farbstoffes mit Bleiessig versetzen, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas behandeln; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit Magnesia gekocht, und der so erhaltene Niederschlag mit siedendem Alkohol behandelt; aus dem Filtrat scheidet sich das Strychnin ab.

Nach Henry werden gepulverte Krähenaugen mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke verdampft, mit einem schwachen Ueberschuss von Kalk versetzt, der Niederschlag igasursaurer Kalk neben Strychnin und Brucin enthaltend wird mit Wasser etwas abgewaschen und dann wiederholt mit Alkohol von etwa 0,83 bis 0,86 specif. Gewicht ausgekocht, der das Strychnin löst, welches dann beim Abdampfen krystallisirt.

Wittstock zieht die gepulverten Krähenaugen mit Alkohol aus, fällt die Farbstoffe mit essigsaurem Blei und aus dem Filtrat das Strychnin mit Magnesia (s. unter Brucin 2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 529).

Zweckmässig erscheint es, das Ausziehen der Base durch Zusatz von Säuren zu erleichtern. Duflos zieht die gepulverten Krähenaugen



durch wiederholte Behandlung mit 88procentigem Alkohol aus, dem  $\frac{1}{256}$  Thl. Schwefelsäure von 1,63 specif. Gewicht zugesetzt ist. Die Tincturen werden abdestillirt und soweit verdampft, dass auf 100 Thle. Krähenaugen 50 Thle. Rückstand bleiben; er verdünnt dann mit Wasser und setzt unter Umrühren doppelt-kohlensaures Kali bis zur alkalischen Reaction zu, fällt mit kaustischem Kali, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt; der Rückstand wird abgewaschen, getrocknet, und dann einige Mal mit dem vierfachen Gewicht absoluten Alkohols macerirt; der Rückstand wird wieder getrocknet, und dann wiederholt mit Wasser ausgekocht, so lange das Filtrat nach dem Erkalten auf Zusatz von Salpetersäure sich noch roth färbt (Brucin); aus dem ausgewaschenen Rückstande wird dann durch kochenden Alkohol reines Strychnin dargestellt.

Zweckmässig erscheint die Darstellungsweise von Merck; er kocht die ganzen Krähenaugen mit Wasser und etwas Schwefelsäure ( $\frac{1}{8}$  der Krähenaugen) in einem Kessel 24 bis 36 Stunden lang, mit der Vorsicht, dass die Krähenaugen fortwährend von Wasser bedeckt sind. Die Anfangs dickschleimige Flüssigkeit wird bei fortgesetztem Kochen durch Umwandlung des Schleims in Zucker dünnflüssig, zugleich wird aber auch die Faser vollständig erweicht, so dass nun die Samen sich zwischen steinernen Walzen leicht zu einem gleichmässigen Brei zerreiben lassen, den man auspresst, dann nochmals mit Wasser auskocht und wieder abpresst. Die wässerigen Flüssigkeiten werden mit überschüssigem Kalk gefällt, der Niederschlag nach dem Abwaschen mit Alkohol von 85 Proc. ausgekocht, der Alkohol abdestillirt, worauf beim Stehen sich unreines Strychnin abscheidet.

Cariol zieht die Krähenaugen auch mit Wasser, aber ohne Zusatz von Säure aus (s. unter Brucin 2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 528).

Henry der Jüngere erhitzt das Krähenaugenpulver in Wasserdampf, trocknet es dann, und zieht es mit kochendem starken Alkohol aus, dem man auf das Liter etwa 10 Grm. Schwefelsäure zugesetzt hat. Aus der Abkochung wird durch etwas überschüssigen Kalk aller Farbstoff gefällt, die von dem Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird abgedampft, die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit mit Säure versetzt, filtrirt und dann mit überschüssigem Ammoniak gefällt, wobei sich unreines Strychnin niederschlägt.

Das nach der einen oder der anderen Methode erhaltene Strychnin ist unrein, es enthält neben Farbstoff namentlich Brucin beigemengt.

Das unreine Strychnin wird mit schwachem Alkohol von 0,94 specif. Gewicht digerirt, um das Brucin aufzulösen, und der Rückstand mit siedendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht behandelt, und daraus umkrystallisirt. Am zweckmässigsten soll es sein, die unreinen Salzbasen mit Salpetersäure zu neutralisiren, die Lösung nöthigenfalls mit Thierkohle zu behandeln, und dann abzudampfen, das reine Strychninsalz krystallisirt zuerst in kleinen fadenartigen weissen Krystallen, später ein Theil des Brucins in grossen harten vierseitigen Krystallen, während das meiste Brucin in der Mutterlauge bleibt. Das salpetersaure Strychnin wird abgewaschen und aus seiner Lösung mit Ammoniak oder Magnesia gefällt, und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist früher unter Brucin (2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 528) erwähnt, dass dieses Alkaloid hauptsächlich in den Waschwässern und der Mutterlauge von Strychnin enthalten ist.

Horsley<sup>1)</sup> benutzt zur Darstellung von reinem Strychnin die Unlöslichkeit des chromsauren Salzes, er fällt die saure essigsaure Lösung des rohen Strychnins mit chromsaurem Kali, und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniak, wo reines Strychnin zurückbleibt.

Die Ignatiusbohnen sollen etwa  $1\frac{1}{2}$  Proc. Strychnin enthalten; 1000 Thle. Krähenaugen sollen 5 bis 6 Thle. dieser Base geben, oft aber nur 2 bis 3 Thle.

Das Strychnin scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen mit etwas Wasser versetzten Lösung in kleinen weissen vierseitigen durch eine vierseitige Pyramide zugespitzten Prismen ab, zuweilen werden Octaëder erhalten. Die Krystalle sind, nach Kennigott und Schabus, rhombisch mit den Flächen  $\infty P \cdot \bar{P} \infty, \bar{P} \infty$ , und dem Verhältniss der Hauptachse zu den Nebenachsen  $= 1:1,0804:1,0645$ . Beim raschen Verdampfen oder schnellen Erkalten seiner Lösung wird das Strychnin als ein weisses körniges Pulver erhalten. Es ist luftbeständig, farb- und geruchlos, schmeckt aber sehr stark bitter, mit einem unangenehmen metallartigen Nachgeschmack; es löst sich in 6667 Thln. kaltem und 2500 Thln. kochendem Wasser, selbst die kalt gesättigte und 100fach verdünnte Lösung schmeckt noch deutlich bitter. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich, in wasserhaltendem Alkohol dagegen leichter löslich, doch löst Alkohol von 0,820 specif. Gewicht in der Kälte nur Spuren der Base, 100 Thle. Alkohol von 0,889 specif. Gewicht lösen 5 Thle. Strychnin (Duflos), die Lösung reagirt alkalisch. Aether löst diese Base nicht merkbar; ätherische Oele lösen sie etwas, und beim Erkalten einer solchen heiss gesättigten Lösung krystallisirt sie; fette Oele lösen sie dagegen nicht, und auch in wässerigen Alkalien ist sie nicht löslich.

In alkoholischer Lösung lenkt Strychnin den polarisirten Lichtstrahl nach links, und zwar etwa doppelt so stark wie Brucin; nach Bouchardat ist das Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = -132^{\circ} 07$ . Die Gegenwart von Säuren modificirt und schwächt das Polarisationsvermögen wesentlich. Strychnin lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen und verflüchtigen.

Das Strychnin unterscheidet sich von dem ähnlichen Brucin namentlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, wodurch es sich nicht roth färbt; zeigt Strychnin beim Zusammenbringen mit Salpetersäure diese Färbung so enthält es Brucin.

Nach Robiquet lässt sich selbst ein geringer Gehalt von Brucin auch dadurch erkennen, dass man die Base mit Zusatz von einigen Tropfen Säure in heissem Wasser löst und heiss mit Ammoniak fällt, reines Strychnin giebt einen pulverigen Niederschlag, bei Gegenwart von Brucin hängt er pechartig dem Gefässe an.

Verfälschungen des Strychnins mit nicht flüchtigen unorganischen Stoffen, Magnesia, phosphorsaurem Kalk, Thonerde, dann auch mit Salmiak u. s. w., kommen jetzt wohl selten noch vor.

Das Strychnin ist eine starke Base, sie verhält sich den Säuren gegenüber wie Ammoniak und verbindet sich wie dieses auch direct mit einzelnen Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen.

Quecksilberchlorid-Strychnin:  $2 \text{ Hg Cl} \cdot \text{C}_{42} \text{ H}_{22} \text{ N}_2 \text{ O}_4$ . Wenn

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 179.

eine Lösung von Strychnin in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt wird, so scheidet sich diese Doppelverbindung als ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich ist, daher leicht ausgewaschen werden kann (Nicholson u. Abel).

Quecksilbercyanid-Strychnin,  $2\text{HgCy} \cdot \text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ , wird wie die vorstehende Verbindung dargestellt, krystallisirt in deutlichen kleinen Prismen, ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher als die Chloridverbindung, ist unlöslich aber in Aether, wird bei  $100^\circ\text{C}$ . nicht zersetzt.

Salpetersaures Silberoxyd-Strychnin:  $\text{AgO} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ , ist eine krystallische Verbindung, die sich beim Mischen der alkoholischen Lösungen von salpetersaurem Silber und von Strychnin abscheidet.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Strychnin. Wenn Strychnin mit gelöstem Kupfervitriol gekocht wird, so wird ein Theil des Kupferoxyds ausgefällt, und aus dem Filtrat krystallisirt die Strychninverbindung in langen grünen Nadeln.

Das Strychnin verbindet sich auch mit anderen Metallsalzen in ähnlicher Weise, so mit Palladiumchlorür, mit Quecksilberjodid, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul u. a.; diese Verbindungen sind aber nicht näher untersucht.

Das Strychnin gehört zu den heftigsten Giften, es wirkt meist sehr schnell; in den Magen oder in das Blut gebracht bringt es durch seine Wirkung auf das Rückenmark schon in kleinen Dosen Tetanus hervor, und kann selbst in Gaben von weniger als 1 Gran gefährliche und sogar tödtliche Zufälle zur Folge haben. Wegen ihrer Löslichkeit wirken die Salze noch schneller tödtend als das reine Strychnin, so dass eine Rettung durch das Beibringen von Gegengift selten möglich ist. Als solche hat man Galläpfelabkochung oder einen starken Theeaufguss empfohlen, um durch den Gerbstoff das Strychnin unlöslich zu machen; statt dessen wäre oft schneller eine Lösung von Tannin zu haben. Bardet <sup>1)</sup> schlug nach Versuchen an Hunden Chlorwasser als Gegengift vor, Donné Jod- oder Bromtinctur, welche er abwechselnd mit Brechweinstein gab. Thorel <sup>2)</sup> hatte Kermes als Gegengift empfohlen, eine Wirkung desselben ist aber nicht wohl anzunehmen, da es nicht auf Strychnin einwirkt (Riegel <sup>3)</sup>). Ferner sind Aetzbaryt, Zinkoxyd, Aether, Milch, Elektricität (!) als Gegengift empfohlen. Pindell empfiehlt Fett, Gorré Milch, Pidduela und Tewkesbury Camphor als Gegengifte. Nach Robin <sup>4)</sup> wirkt Strychnin, noch mehr salpetersaures Strychnin kräftig fäulnisswidrig.

Man hat aber das Strychnin in sehr kleinen Gaben als ein sehr wirksames Arzneimittel angewendet bei Lähmungen oder localen Atrophien. In Indien soll es zum Tödteten von Wild benutzt werden. Die Angabe, dass man in England dem Bier kleine Mengen von Strychnin zusetze, um ihm den bitteren Geschmack zu geben, kann wohl auf Glaubwürdigkeit keinen Anspruch machen <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXV, p. 464. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XVII, p. 185. — <sup>3)</sup> Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXV, S. 346. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XXXII, p. 773. — <sup>5)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XI, p. 604; Chem. Soc. Qu. Journ., T. V, p. 173; Annal. d. Chem. u. Pharm., T. LXXXIII, S. 39; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1852, S. 742.



Die giftige Wirkung der Krähenaugen beruht auf ihrem Gehalt an Strychnin und Brucin; man wendet sie bekanntlich vielfach an zum Vergiften von Ratten, Mäusen u. a. Thieren.

Da zuweilen Vergiftungen durch Strychnin oder Strychninsalze oder Krähenaugen mit Absicht vorkommen (in England haben verschiedene Fälle der Art in den letzten Jahren grosses Aufsehen gemacht), so ist es oft wichtig, geringe Mengen desselben auffinden und erkennen zu können. Hinsichtlich der Abscheidung des Strychnins haben wir auf den Art. Auffindung der Alkalöide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen (2te Aufl. Bd. I, S. 460) zu verweisen. Macadam<sup>1)</sup> benutzt die Eigenschaft der Thierkohle auch bei Untersuchung von Thiercadavern, die er mit verdünnter Oxalsäure auszieht, und nach der Abscheidung des Eiweisses mit Thierkohle behandelt in ähnlicher Weise, wie Graham und Hofmann sie benutzten (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 466).  $\frac{1}{2}$  Gran Strychnin aus etwa  $2\frac{1}{2}$  Liter Bier lässt sich durch 2 Unzen Thierkohle so vollständig niederschlagen, dass die Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckt; kochender Weingeist entzog der Thierkohle das Strychnin. Macadam fand das Strychnin im Harn, im Blut und in verschiedenen Organen von damit vergifteten Thieren sogar mehrere Wochen nach dem Tode, als schon lange Fäulniss eingetreten war. Auch Rodgers und Girdwood<sup>2)</sup> fanden Strychnin im Blut, den Organen und den Geweben, so wie im Harn der damit behandelten Thiere; sie stellen es dar durch Ausziehung mit Salzsäure, Fällung der aus dem alkoholischen Auszug erhaltenen wässerigen Lösung mit Ammoniak, und Behandeln des Niederschlags mit Chloroform, welches das Strychnin löst.

Zur Erkennung sehr kleiner Mengen Strychnin, besonders in nicht ganz reinem Zustande, sind die gewöhnlichen Reactionen mit Alkalien weniger geeignet, es lässt sich aber mittelst chromsaurem Kali, Bleihyperoxyd oder Ferridcyankalium und Schwefelsäure (s. Strychninsalze, S. 370;—372) selbst in sehr geringen Quantitäten mit Sicherheit erkennen.

Verwandlungen des Strychnins. Das Strychnin ist ein nicht sehr schwierig zersetzbarer Körper, der sehr mannigfache Zersetzungsproducte giebt.

1) Durch Wärme. Auf etwa  $310^{\circ}$  C. erhitzt, zersetzt sich das Strychnin, wobei sich flüchtige Producte bilden, während eine voluminöse Kohle zurückbleibt. Die flüchtigen Producte sind noch nicht näher untersucht.

2) Durch Chlor. Wird Chlorgas in eine verdünnte Lösung von Strychnin geleitet, so überkleidet sich jede Blase mit einem weissen Körper, der beim Entweichen des Gases in der Flüssigkeit aufgeschwämmt wird, so dass sich meistens Wolken darin bilden; zugleich wird die Lösung sauer; der weisse Körper Trichlorstrychnin ist unlöslich und setzt sich bald zu Boden; zugleich bildet sich, wie es scheint, auch Chlorstrychnin (s. Abkömmlinge des Strychnins).

3) Durch Brom. Brom verhält sich wie Chlor; bei der Einwirkung auf eine concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsauerm Strychnin

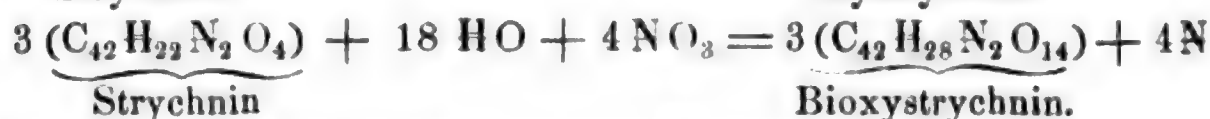
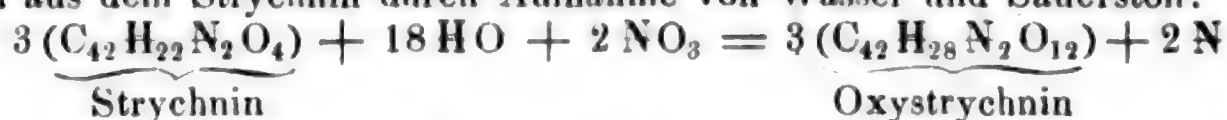
---

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 120 u. 160; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 759. — <sup>2)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 497; Jahresber. v. Kopp, 1857, S. 603.

bildet sich neben einem unlöslichen harzartigen Körper Monobromstrychnin, welches neben etwas unverändertem Strychnin in der Lösung bleibt, und durch Ammoniak daraus gefällt wird. Das Bromstrychnin bildet mit Salzsäure ein lösliches krystallisirbares Salz (Laurent<sup>1)</sup>).

4) Durch Jod. Wird Strychnin mit Jod zusammen gerieben, so enthält die braune Masse Jodwasserstoff-Strychnin und eine Verbindung von Jod mit der freien Base des Jodstrychnins (s. Derivate des Strychnins S. 367).

5) Durch salpetrige Säure. Beim Kochen von schwefelsaurem Strychnin mit salpetrigsaurem Kali findet eine lebhafte Entwicklung von Stickgas statt, die Flüssigkeit ist nach vollendeter Einwirkung gelblich, und giebt auf Zusatz von Ammoniak einen hellgelben flockigen Niederschlag, der zwei basische Oxydationsproducte des Strychnins enthält, das Oxystrychnin und das Bioxystrychnin; beide entstanden aus dem Strychnin durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff:



Zur Trennung der beiden basischen Zersetzungsproducte, welche von Schützenberger<sup>2)</sup> entdeckt und untersucht sind, wird der durch Ammoniak erhaltene hellgelbe flockige Niederschlag in siedendem Alkohol gelöst, wo zuerst das Oxystrychnin in deutlichen ziemlich grossen orangegelben Krystallen sich abscheidet; bei weiteren Concentrationen der Mutterlange bilden sich dann dunklere gelbrothe Prismen von Bioxystrychnin.

Das Oxystrychnin bildet orangegelbe durchsichtige Krystalle, wie es scheint, rectanguläre Prismen mit abgestumpften Kanten, es schmeckt bitter, aber weniger stark als Strychnin, es ist unlöslich in Wasser und in Aether, aber löslich in Alkohol, es enthält kein Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen und brennt an der Luft mit glänzender Flamme; es zersetzt sich bei etwa 300°C. Es bildet mit Platinchlorid und Chlorwasserstoff ein Doppelsalz:  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{12} \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_2$ .

Das Bioxystrychnin,  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{14}$ , bildet orangerothe Prismen, es ist unlöslich in Wasser und Aether, aber leichter löslich in Alkohol als die vorstehende Base, der es sich in den übrigen Eigenschaften gleich verhält; das Platindoppelsalz ist  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{NO}_{14} \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_2$ .

6) Durch Salpetersäure. Nur Brucin haltendes Strychnin wird beim Uebergiessen mit Salpetersäure roth gefärbt; reines Strychnin mit concentrirter Säure übergossen färbt sich beim Stehen grünlich, während sich zugleich ein in der Säure löslicher Körper bildet, der durch Wasser als gelbes Pulver abgeschieden wird. Wird Strychnin mit der Säure erwärmt, so bildet sich ohne Entwicklung salpetriger Säure eine gelbliche Lösung oder eine bräunlich gelbe Masse, die beim Erkalten salbenartig wird und in Wasser gegossen Schuppen von chromgelber Farbe bildet. Dieser Körper schmilzt in kochendem Was-

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 312. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLVII, p. 79; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 349; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 122; Chem. Centralbl. 1858, S. 677.

ser zu einer harzartigen Masse, die bei längere Zeit fortgesetztem Kochen sich vollständig löst und beim Erkalten der Lösung sich in glänzenden, gelben, warzenförmigen Krystallen abscheidet. Der Körper löst sich auch in siedendem Alkohol, Alkalien bräunen die Lösung. Beim Erhitzen im trockenen Zustande zersetzt der Körper sich plötzlich mit Explosion (Gerhard). Nicholson und Abel führen an, dass dieser Körper salpetersaures Nitrostrychnin sei; nähere Nachweise sind nicht gegeben.

7) Durch Chlorsäure. Beim Uebergiessen von Strychnin mit etwas Schwefelsäure nach Zusatz von chlorsaurem Kali bilden sich, nach Lefort, violette Streifen, wie bei Anwendung von Chromsäure (s. Strychninsalze). Wird Strychnin mit  $\frac{1}{3}$  chlorsaurem Kali und etwas Wasser zu einem Teig gemischt, dann etwas Schwefelsäure zugesetzt, so findet eine lebhafte Reaction statt und die rothe Masse enthält jetzt ein Zersetzungsproduct, welches Rousseau<sup>1)</sup> Strychninsäure nennt. Um diese abzuscheiden, kocht man die Masse einige Zeit mit 8 bis 10 Thln. Wasser; war die Zersetzung nicht vollständig, so scheidet sich beim Erkalten reines oder schwefelsaures Strychnin ab; die davon abgegossene Flüssigkeit enthält nun die Strychninsäure, welche beim Verdunsten auskrystallisirt; die gefärbten Krystalle werden mit Weingeist abgewaschen. Es sind dann dünne farblose Nadeln, die bitter und sauer schmecken. Die Säure ist leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich, sie ist nicht flüchtig; einige ihrer Salze sind nicht krystallisirbar, das Kalisalz bildet farblose vierseitige in Alkohol nicht lösliche Säulen, das Kupferoxydsalz krystallisirt in grünen rhombischen Säulen; das Eisenoxydsalz ist eine rothe zerfließliche Masse.

8) Durch Jodsäure. Strychnin mit jodsaurem Kali und Schwefelsäure zusammengebracht, zeigt eine violette Färbung, ähnlich wie bei Chromsäure (s. unter Strychninsalze). Bei Gegenwart von Jodwasserstoff bildet Jodsäure Jodstrychnin (s. S. 368).

9) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Strychnin beim Uebergiessen rothbraun und nachher violett.

10) Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure wird das Strychnin leicht zersetzt; bringt man die Base mit concentrirter Schwefelsäure allein zusammen, die etwa 1 Proc. Salpetersäure enthält, so löst sie sich ohne Färbung, setzt man dann aber nur die geringste Menge braunes Bleihyperoxyd hinzu, so färbt die Flüssigkeit sich blau, die Farbe verwandelt sich aber schnell in Violett, dann bald in Roth und nach einigen Stunden in Zeisiggelb. Auf Zusatz von Wasser geht die blaue Farbe sogleich in Roth oder Gelb über (s. S. 372). Die hierbei entstehenden Producte, so charakteristisch durch ihre Färbung, sind nicht näher bekannt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd verwandelt Strychnin sich in einen unlöslichen Körper, der sich gemengt mit schwefelsaurem Bleioxyd absetzt; mit Aether ausgezogen bleibt er beim Verdampfen als ein braungelbes, bitteres Pulver zurück. Er ist in kochendem Wasser und auch in Alkohol schwer löslich, löst sich aber leicht in Aether und in verdünnter Schwefelsäure. Der Körper hat die Eigenschaften einer Säure, er bildet mit den Alkalien neutrale lösliche Salze und wird wieder durch Säuren in gelblichen Flocken gefällt. Die

<sup>1)</sup> Journ. de chim. médic. [2.] Vol. X, p. 1.



Auflösung des Kalisalzes fällt die Blei- und Silbersalze, aber nicht die Eisen- und Kupferoxydsalze. Eine weitere Untersuchung fehlt.

11) Durch Chromsäure. Ein Gemenge von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zersetzt das Strychnin sogleich, es bildet sich eine blaue Flüssigkeit, deren Farbe bald in Violett, Roth und zuletzt in Gelb übergeht. Diese Färbung zeigt dieselben Erscheinungen wie die durch Bleihyperoxyd und Säure hervorgebrachte (s. S. 371 unter Strychninsalze).

12) Durch Ferridcyankalium und Schwefelsäure wird das Strychnin in gleicher Weise verändert wie durch Chromsäure oder Bleihyperoxyd und Schwefelsäure; die Umwandlung der blauen Farbe in die rothe soll nicht so schnell stattfinden wie bei den anderen Reagentien (s. S. 372).

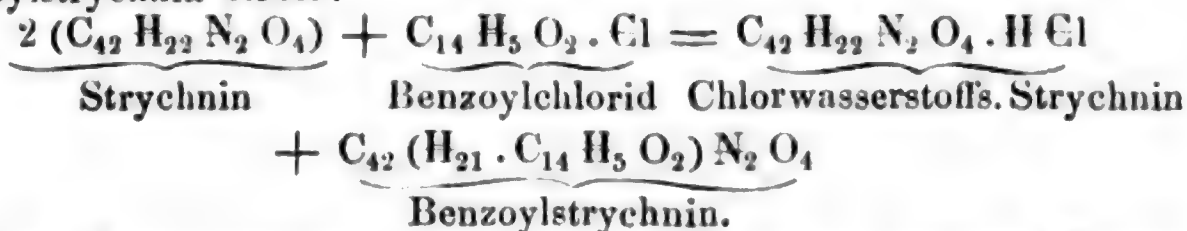
13) Durch Kalihydrat. Wird die Base damit gelinde erwärmt, so wird die Masse roth; beim Behandeln mit siedendem Wasser löst sich ein Theil, während unverändertes Strychnin zurückbleibt; beim Sättigen der alkalischen Lösung mit Säuren entwickelt sich ein widriger Geruch, und es scheiden sich reichlich gelbe Flocken ab; diese sind in kaltem Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, lösen sich in kochendem Alkohol, scheiden sich aber beim Erkalten wieder in Flocken ab; die alkoholische Lösung röthet sich beim Stehen an der Luft. Beim stärkeren Erhitzen von Strychnin mit Kalihydrat verkohlt es und entwickelt Chinolin und Wasserstoff.

14) Durch Jodäthyl. Beim Erhitzen von Jodäthyl mit Strychnin in einer zugeschmolzenen Glasröhre bildet sich Aethylstrychnin  $= C_{42} (H_{21} \cdot C_4 H_5) N_2 O_4$ , das sich Säuren gegenüber wie Strychnin verhält (s. S. 360).

15) Durch Chloramyl. Strychnin, mit Alkohol und Chloramyl erhitzt, giebt ein Amylstrychnin  $= C_{42} (H_{21} \cdot C_{10} H_{11}) N_2 O_4$  (siehe S. 363).

16) Durch Jodmethyl. Strychnin mit Jodmethyl erwärmt giebt ein Methylstrychnin  $C_{42} (H_{21} \cdot C_2 H_3) N_2 O_4$  (s. S. 364).

17) Durch Chlorbenzoyl. Strychnin löst sich beim Erwärmen in Benzoylchlorid, indem sich chlorwasserstoffsäures Strychnin neben Benzoylstrychnin bildet:



Das Benzoylstrychnin ist ein neutraler fester farbloser Körper, von etwas bitterem Geschmack, schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, er wird unter  $100^\circ C.$  weich und schmilzt über  $100^\circ C.$  zu einer harzartigen beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse; das Benzoylstrychnin ist unlöslich in Säuren (Schützenberger<sup>1)</sup>).

### Abkömmlinge des Strychnins.

Wir haben hier das Aethyl-, Amyl- und Methylstrychnin, so wie das Chlor- und Jodstrychnin zu beschreiben.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLVII, p. 253; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 352.

## Aethylstrychnin.

Formel:  $C_{46} H_{26} N_2 O_4 = C_{42} (H_{21} \cdot C_4 H_5) N_2 O_4$ , d. i. Strychnin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist. Von How<sup>1)</sup> entdeckt und untersucht. Wird das Strychnin als eine Nitrilbase angesehen, so ist hier 1 Aeq. des Radicals selbst durch Aethyl vertreten. Das Hydrat dieser Verbindung oder das Oxyd des Aethyl-Strychniniums  $= C_{46} H_{26} N_2 O_4, HO + 4 HO$ , und  $C_{46} H_{26} \overset{NO_4}{\underset{H}{N}} \left\{ N.O + 4 aq. \right.$

wird erhalten durch Zusammenbringen von feuchtem Silberoxyd mit trockenem Jodwasserstoff-Aethylstrychnin; es bildet sich sogleich eine purpurrothe Lösung, welche beim Verdunsten an der Luft eine krystallinische aber in Wasser nicht völlig wieder lösliche Masse hinterlässt; beim Verdunsten der Lösung im Vacuum bleibt ein weniger krystallinischer Rückstand, aus dessen Lösung in heissem absoluten Alkohol sich das reine Aethylstrychninhydrat in kleinen farblosen prismatischen Krystallen absetzt, welche, nach dem Abwaschen mit etwas Aether und Alkohol im luftleeren Raum getrocknet, die angegebene Zusammensetzung haben. Diese Krystalle zerfließen nicht an der Luft, lösen sich aber sehr leicht in kaltem Wasser zu einer rothen Flüssigkeit, welche bitter schmeckt und stark alkalisch reagirt. Die gelöste Base fällt Magnesia, Thonerde und die schweren Metalloxyde sogleich, Chlorbarium und Chlormagnesium nicht in der Kälte, und beim Kochen nur unvollständig. Die wässrige Lösung der Base zeigt beim Kochen den Geruch einer flüchtigen Base; beim Erhitzen mit Natron-Kalk wird sie zersetzt, es bildet sich ein schweres Oel, das zum Theil in Säuren löslich, theils darin unlöslich ist.

Wird das Aethylstrychnin mit Jodäthyl unter Zusatz von etwas Weingeist längere Zeit auf 100° C. erhitzt, so bildet sich die Jodwasserstoffverbindung dieser Base neben einem anderen nicht genauer untersuchten basischen Körper.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zusammengebracht zeigt das Aethylstrychnin dieselben Färbungen wie gewöhnliches Strychnin selbst.

Das Aethylstrychnin verbindet sich leicht mit Säurehydraten; es sind verschiedene Verbindungen untersucht; sie werden meistens aus der Jodwasserstoffverbindung durch Zersetzung mittelst der betreffenden Silbersalze erhalten.

Chlorwasserstoff-Aethylstrychnin krystallisirt in Nadeln und ist leicht löslich; es giebt mit Goldchlorid sowie mit Quecksilberchlorid krystallinische Doppelsalze.

Chlorwasserstoff-Aethylstrychnin-Platinchlorid,  $C_{46} H_{26} N_2 O_4 \cdot HCl + PtCl_2$ , wird aus dem salpetersauren Salz durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid als ein gelber Niederschlag, der allmählig krystallinisch wird, erhalten.

Chromsaures Aethylstrychnin; neutrales Salz scheidet sich durch Fällen mittelst neutralem chromsaurem Kali selbst aus verdünnten Lösungen in kurzen gelben Prismen aus.

Zweifach-saures Salz,  $C_{46} H_{26} N_2 O_4, HO \cdot 2 Cr O_3 + 2 HO$ ,

<sup>1)</sup> Chem. Gaz. 1854, p. 821; Pharm. Centralbl. 1855, S. 26; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 338.

wird durch Fällen mittelst saurem chromsauren Kali erhalten, es bildet schöne goldgelbe Tafeln oder Nadeln, ist wenig löslich in kaltem, aber leicht in heissem Wasser, bei 100° C. verliert das Salz 2 Aeq. Wasser.

Essigsaures Aethylstrychnin ist ein gummiartiges Salz.

Jodwasserstoff-Aethylstrychnin,  $C_{46}H_{26}N_2O_4 \cdot HI$ , wird direct aus Strychnin dargestellt, indem man diese Base mit Alkohol und Jodäthyl in einem zugeschmolzenen Glasrohr 20 Minuten lang auf 100° C. erhitzt; das Strychnin muss sich dadurch vollständig in einen in siedendem Wasser löslichen Körper verwandelt haben.

Das Jodwasserstoff-Aethylstrychnin ist ein schweres krystallinisches Pulver, im Ansehen ganz verschieden vom Strychnin, es krystallisirt in weissen glänzenden seidenartigen Nadeln, es löst sich bei 15° C. in nahe 170 Thln., beim Sieden in 50 bis 60 Thln. Wasser; es löst sich auch in Alkohol. Aus einer mässig concentrirten Lösung scheidet es sich in glänzenden vierseitigen Prismen ab, die an der Luft sich nicht verändern, bei 100° C. nichts an Gewicht verlieren, sich aber dabei etwas färben. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz, schwärzt sich unter Ausstossung alkalischer unangenehm riechender Dämpfe und Bildung eines gelben ölarartigen Sublimats. Kali und Ammoniak zersetzen das Salz nicht, sie fällen es aber aus der Lösung in reinem Wasser, da es in alkalischem Wasser weniger löslich ist.

Kohlensaures Aethylstrychnin. Das neutrale Salz wird aus der Jodwasserstoffverbindung durch Zersetzung mit kohlensaurem Silberoxyd erhalten; es ist sehr leicht in Wasser löslich, färbt sich aber beim Erwärmen und Abdampfen in Folge von Zersetzung.

Wird die farblose Lösung des neutralen Salzes sogleich mit Kohlensäure gesättigt und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt das saure Salz zurück:  $C_{46}H_{26}N_2O_4 \cdot 2HO \cdot C_2O_4$ ; es ist eine weisse krystallinische stark alkalisch reagirende Masse, leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich, es löst sich auch in absolutem Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether in prismatischen Krystallen abgeschieden.

Oxalsaures Salz verhält sich wie das schwefelsaure Salz.

Salpetersaures Aethylstrychnin:  $C_{46}H_{26}N_2O_4 \cdot HO \cdot NO_3$ . Durch Doppelzersetzung aus der Jodwasserstoffverbindung mit salpetersaurem Silber in warmer verdünnter Lösung dargestellt; es bildet das Licht stark brechende farblose Prismen, ist wenig in kaltem aber leicht in siedendem Wasser löslich.

Schwefelsaures Aethylstrychnin ist nicht leicht löslich; bei Zusatz von Säuren krystallisirt es in perlgänzenden Nadeln, letztere vielleicht ein saures Salz.

Unterschwefelsaures Aethylstrychnin bildet sich, wenn eine mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Lösung des Aethylstrychnins der Luft längere Zeit ausgesetzt war; es ist ein krystallinisches in Alkohol lösliches Salz.

### Amylstrychnin.

Formel:  $C_{52}H_{32}N_2O_4$  oder  $C_{42}(H_{21} \cdot C_{10}H_{11})N_2O_4$ , d. i. Strychnin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Amyl ersetzt ist. Von How <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Literatur s. unter Aethylstrychnin, S. 361.



dargestellt. Das Hydrat dieses Körpers ist im isolirten Zustande nicht untersucht; es wird dargestellt durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Chlorwasserstoffverbindung; die stark alkalische schön purpurrothe Lösung wird nach dem Eintrocknen im Vacuum und Lösen des Rückstandes in absolutem Alkohol mit Aether versetzt, wobei sich weisse strahlige Nadeln abscheiden, welche nicht weiter untersucht, aber unzweifelhaft die reine Base sind, Amylstrychninhydrat oder Amylstrychniumoxyd.

Die Verbindungen der Base mit Säuren werden durch Doppelzerlegung des Chlorwasserstoff-Amylstrychnins mit den betreffenden Silbersalzen erhalten.

Chlorwasserstoff-Amylstrychnin:  $C_{52}H_{32}N_2O_4 \cdot HCl \cdot HO + 7 aq.$  Diese Verbindung wird dargestellt durch 100stündiges Erhitzen von 80 Thln. feingepulvertem Strychnin mit 600 Thln. absolutem Alkohol und 120 Thln. Chloramyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade; es wird eine ölige Masse erhalten; diese wird zur Entfernung von Alkohol und Chloramyl abdestillirt, wonach der dickflüssige Rückstand zu einer krystallinischen Masse eintrocknet; durch Umkrystallisiren derselben erhält man das reine Chlorwasserstoff-Amylstrychnin. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in dicken farblosen schiefrhombischen Prismen, die nach dem Trocknen Fettglanz zeigen; das lufttrockene Salz verliert bei  $100^{\circ}C.$  7 Aeq. Wasser.

Das Salz wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch concentrirte Kalilauge unverändert abgeschieden; aus verdünnter Lösung wird es durch Kali wie durch Ammoniak nach längerer Zeit gefällt. Die wässerige Lösung des salzsauren Amylstrychnins giebt mit Goldchlorid einen unlöslichen gelben amorphen Niederschlag; mit Platinchlorid einen blassgelben amorphen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid ein weisses Doppelsalz, welches auch in siedendem Wasser nur schwierig löslich ist und sich aus dieser Lösung in einzelnen kleinen Krystallen ausscheidet.

Bei längerer Einwirkung wird das salzsaure Amylstrychnin von Ammoniak zersetzt, zuerst scheint Strychnin regenerirt zu werden; beim Erhitzen mit Ammoniak in zugeschmolzenen Glasröhren scheint bei  $100^{\circ}C.$  aber eine weitergehende Zersetzung stattzufinden.

Zweifach-chromsaures Amylstrychnin,  $C_{52}H_{32}N_2O_4 \cdot HO \cdot 2CrO_3 + HO$ , wird durch Fällen der Chlorwasserstoffverbindung mit saurem chromsauren Kali erhalten, es ist ein gelbes krystallinisches in siedendem Wasser lösliches Salz.

Salpetersaures Amylstrychnin,  $C_{52}H_{32}N_2O_4 \cdot HO \cdot NO_3 + HO + 10 aq.$ , ist leicht löslich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in strahlenförmig vereinigten farblosen Nadeln, welche bei  $100^{\circ}C.$  10 Aeq. Wasser verlieren; seine wässerige Lösung wird von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt.

### Methylstrychnin.

Formel:  $C_{44}H_{24}N_2O_4 = C_{42}(H_{21} \cdot C_2H_3)N_2O_4$ , d. h. Strychnin in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist. Von Stahlschmidt<sup>1)</sup> (1859) entdeckt und untersucht.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 513.

Durch Erhitzen von Strychnin mit Jodmethyl bildet sich eine Jodwasserstoffverbindung, aus welcher sich das Methylstrychnin mittelbar oder unmittelbar abscheiden lässt.

Das Methylstrychninhydrat,  $C_{44}H_{24}N_2O_4 + HO + 8 \text{ aq.}$ , wird aus der Jodwasserstoffverbindung dargestellt, indem man diese mit 3 bis 4 Thln. kaltem Wasser anrührt und dann die nöthige Menge Silberoxyd nach und nach hinzusetzt; es bildet sich unlösliches Jodsilber und gelöstes Methylstrychninhydrat. Die anfangs klare und farblose Lösung färbt sich bald violett, zuletzt beim Erwärmen dunkel weinroth; beim Abdampfen krystallisirt nur ein kleiner Theil der reinen Base; der grössere Theil hat sich zersetzt, es hat sich kohlen-saures Salz gebildet und ein brauner harzähnlicher Körper (s. S. 365). Das reine Methylstrychnin wird hier leicht durch Einwirkung des freien Silberoxyds zersetzt; man stellt die Base daher zweckmässig aus dem gelösten schwefelsauren Salz durch Barytwasser dar, nach dessen Zusatz man die Masse im Wasserbade zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser auskocht und das Filtrat krystallisiren lässt; die Lösung färbt sich hierbei auch violett zuletzt grün, sie bleibt aber dünnflüssig, und beim Erkalten scheidet sich die Base leicht in regelmässigen Krystallen aus. Diese sind Tetraëder des rhombischen Systems; Achsenverhältniss:  $a : b : c = 0,7155 : 1 : 0,9252$  (Rammelsberg).

Sie sind im reinen Zustande wahrscheinlich farblos, wurden aber immer gelblich gefärbt erhalten, sie sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser oder Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Lösung hat nicht den bitteren Geschmack des reinen Strychnins; die Krystalle verändern sich nicht über Schwefelsäure, verlieren aber zwischen  $100^0$  und  $140^0$  C. 16,7 Proc. oder 8 Aeq. Wasser. Beim stärkeren Erhitzen wird die Base zersetzt, es entwickeln sich weisse Dämpfe, die Masse schmilzt, färbt sich dunkel und verbrennt mit russender Flamme.

Das Methylstrychnin zeigt von dem Strychnin wesentlich verschiedene Reactionen. Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit gelbrother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken ab. Beim Erhitzen wird die gelbrothe Lösung heller unter Entwicklung von Stickoxyd, mit wenig Zinnchlorür versetzt wird sie dunkelroth, auf Zusatz von mehr Zinnsalz entsteht ein weisser flockiger in der Hitze löslicher Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure verändert die Base nicht, beim Erhitzen färbt sich die Lösung dunkel.

Bei Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf festes Methylstrychnin entsteht eine braune Masse, die sich im Wasser mit schön rother Farbe löst, hierbei schwimmen zuweilen dünne Häutchen der braunen Masse auf dem Wasser, die im durchfallenden Licht braunroth, im reflectirten Licht prachtvoll grünlich und goldglänzend erscheinen. Wird die gelöste Base mit etwas gelöstem chromsauren Salz und verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht ein braunrother Niederschlag, oder bei grosser Verdünnung eine blutrothe Lösung.

Auf Zusatz von chloresaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure verändert sich die Base nicht; wenn dann Wasser zugesetzt wird, entsteht aber sogleich eine blutrothe Lösung.

Chlor verändert die gelöste Base nicht.

In wässriger Lösung wird die Base, wie oben erwähnt, durch

Silberoxyd leicht zersetzt, die Lösung färbt sich und es bleibt beim Abdampfen ein brauner harzartiger Körper zurück. Dieser Körper wird durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt; es entweicht Kohlensäure und Stickoxyd, und beim Erkalten scheidet sich eine braune Masse ab, die mit Wasser übergossen gelb wird, nach längerem Kochen sich darin löst, beim Erkalten aber wieder als gelbes Pulver niederfällt. Derselbe Körper scheidet sich aus der verwendeten Salpetersäure auf Zusatz von Wasser ab. Der gelbe Körper, vielleicht identisch mit dem aus Strychnin und Salpetersäure erhaltenen (s. S. 358), löst sich schwierig in der Kälte, leichter beim Erhitzen in Wasser oder Alkohol. Er färbt sich auf Zusatz von Alkalien braun, durch Neutralisiren mit Säuren erhält er wieder seine gelbe Farbe. Trocken erhitzt verpufft er schwach unter Zurücklassung von Kohle. Die Lösung des gelben Körpers mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt giebt einen gelben Niederschlag (im trockenen Zustande 13,7 Platin enthaltend), der sich in kaltem Wasser wie in Alkohol oder Aether nicht löst, und nur in heissem Wasser aber schwierig löslich ist.

Das Methylstrychnin wirkt merkwürdiger Weise nicht giftig; ein Kaninchen bekam innerhalb 24 Stunden 11 Gran (selbst bis 4 und 5 Gran auf Einmal), ohne dass sich eine Wirkung zeigte, während  $\frac{1}{10}$  Gran reines Strychnin es in 5 Minuten tödtete. Das Methylstrychnin ist eine starke Base, es fällt die Salze von Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt und anderen Metallen. Alaunlösung wird gefällt, das Thonerdehydrat löst sich aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auf.

Die Salze des Methylstrychnins werden durch Sättigen der freien Base, oder aus dem Jodwasserstoffsalt durch doppelte Zersetzung erhalten; viele lassen sich leicht gut krystallisirt darstellen, alle sind leicht löslich.

Bromwasserstoff-Methylstrychnin,  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HBr$ , scheidet sich in nadelförmigen Krystallen ab beim Mischen concentrirter Lösungen von Chlorwasserstoff-Methylstrychnin mit Bromkalium. Das Salz ist wasserfrei, schwierig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Es verhält sich dem folgenden Salz sehr ähnlich.

Chlorwasserstoff-Methylstrychnin,  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HCl$ , wird durch Sättigen der freien Base mit Säure, oder aus dem schwefelsauren Salz durch Zersetzen mit Chlorbarium erhalten. Es krystallisirt in schönen  $\frac{1}{2}$  Zoll langen das Licht stark brechenden Prismen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme.

Chlorwasserstoff-Methylstrychnin-Goldchlorid,  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HCl + AuCl_3$ , wird durch Füllen als hellgelber Niederschlag erhalten, der nach dem Lösen in heissem Wasser oder Alkohol beim Erkalten in orangefarbigem zu Büscheln gruppirten Nadeln krystallisirt. Beim längeren Kochen der Lösungen wird das Salz zersetzt, indem metallisches Gold sich abscheidet.

Chlorwasserstoff-Methylstrychnin-Platinchlorid:  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HCl + PtCl_2$ . Dieses Doppelsalz ist ein hellgelber Niederschlag der schwerlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether ist.

Chlorwasserstoff-Methylstrychnin-Quecksilberchlorid:  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HCl + 5 Hg Cl$ . Weisser Niederschlag, wenig löslich



in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in heissem Wasser; beim Erkalten krystallisirt das Salz in büschelförmig gruppirten Nadeln.

Chromsaures Methylstrychnin, neutrales, wird durch Fällung des Chlorwasserstoffsalzes mit neutralem chromsauren Kali als rothbrauner Niederschlag erhalten; es löst sich in viel kochendem Wasser, scheidet sich beim Erkalten aber wieder pulverförmig ab.

Ferridcyanwasserstoff-Methylstrychnin. Gelöstes Ferridcyankalium wird von salzsaurem Methylstrychnin gefällt; der weisse Niederschlag ist unlöslich in Alkohol, löslich in heissem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten daraus in kleinen glänzenden Prismen.

Ferrocyanwasserstoff-Methylstrychnin, saures (?):  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot H_2Cfy$ . Wird durch Fällen von gelöstem mit etwas Salzsäure versetztem Chlorwasserstoff-Methylstrychnin mit gelbem Blutlaugensalz dargestellt; ein gelber Niederschlag.

Die neutralen Lösungen geben auch einen gelblichen Niederschlag, der sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löst, in Alkohol aber unlöslich ist. Das Salz krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in federähnlichen Büscheln.

Durch längeres Kochen mit Wasser werden die Salze unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Abscheidung von blauen Flocken zersetzt; ihre Lösungen fällen die Eisenoxydsalze.

Jodwasserstoff-Methylstrychnin:  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HI$ . Dieses Salz wird direct aus Strychnin erhalten, indem man die Base gepulvert in einem Kolben mit etwas überschüssigem Jodmethyl innig mengt, es tritt bald Zersetzung und dadurch Erwärmung ein. Zuletzt erwärmt man im Wasserbade um alles Strychnin zu zersetzen. Nachdem das freie Jodmethyl abdestillirt ist, wird das Salz in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten krystallisirt es vollkommen rein.

Das Jodwasserstoff-Methylstrychnin krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, es ist in kaltem Wasser (1 Thl. Salz in 212 Thln. Wasser) und Alkohol schwer löslich, löst sich aber leicht in heissem Wasser. Beim Erhitzen schwärzt es sich und schmilzt dann.

Oxalsaures Methylstrychnin ist leicht löslich und krystallisirt undeutlich und schwierig.

Phosphorsaures Methylstrychnin, saures,  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HO \cdot 2HO \cdot PO_5 + 4aq.$ , wird durch Sättigen der Base mit Phosphorsäure und Abdampfen als feste Salzmasse erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer.

Salpetersaures Methylstrychnin,  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HO \cdot NO_5$ , lässt sich aus der freien Base durch Sättigen mit Säure oder aus der Jodwasserstoffverbindung durch Zersetzung mit salpetersaurem Silber darstellen. Das Salz bildet feine nadelförmige Krystalle, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich, ist unlöslich in Aether. Beim Erhitzen färbt es sich gelb.

Salpetrigsaures Methylstrychnin,  $C_{44}H_{24}N_2O_4 \cdot HO \cdot NO_3$ , wird durch doppelte Zersetzung des Jodwasserstoffsalzes mit salpetrigsaurem Silber und Abdampfen der Lösung erhalten. Das Salz ist eine strahlige Krystallmasse, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich, es entweichen saure Dämpfe, und es bleibt ein braunschwarzer Körper, der in Alkohol löslich ist; die Bildung von Methylalkohol konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Schwefelsaures Methylstrychnin,  $C_{44}H_{24}N_2O_4.HO.SO_3 + 5 \text{ aq.}$ , lässt sich direct aus der Base oder durch doppelte Zersetzung des Jodwasserstoffsalzes mit frisch gefälltem schwefelsauren Silber darstellen. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, krystallisirt nicht so leicht wie die meisten anderen Salze, bildet dünne, perlmutterglänzende Blättchen.

Essigsaures Methylstrychnin krystallisirt schwierig, ist leicht löslich.

### Bromstrychnin.

Dieses Zersetzungsproduct ist noch nicht im reinen Zustande bekannt (s. S. 357).

### Chlorstrychnin.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Strychnin bilden sich zwei Producte, ein chlorarmer und ein chlorreicherer Körper, das erste, Chlorstrychnin, ist eine Base, das letztere, wahrscheinlich Trichlorstrychnin, hat nicht mehr deutlich basische Eigenschaften.

### Chlorstrychnin.

Formel:  $C_{42}H_{21}ClN_2O_4$ . Dieser Körper ist von Laurent<sup>1)</sup> entdeckt und untersucht. Er wird erhalten durch Behandeln einer heissen Lösung von Chlorwasserstoff-Strychnin mit Chlorgas; die Lösung färbt sich bald roth, und nach kurzer Zeit setzt sich eine harzartige Substanz ab; man filtrirt hiervon ab, setzt zu dem Filtrat tropfenweise Ammoniak so lange, bis eine geringe Menge eines bleibenden Niederschlags sich gebildet hat, worauf man abfiltrirt und durch etwas überschüssiges Ammoniak das Chlorstrychnin als weissen Niederschlag erhält. Dieser Körper ist eine Base; mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie

Schwefelsaures Chlorstrychnin:  $C_{42}H_{21}ClN_2O_4.HO.SO_3 + 7 \text{ aq.}$  Dieses Salz wird durch Abdampfen der wässerigen Lösung krystallinisch erhalten, es ist so giftig wie Strychninsalz.

### Trichlorstrychnin.

Die Formel ist wahrscheinlich  $C_{42}H_{19}Cl_3N_2O_4$ <sup>2)</sup>. Dieser Körper bildet sich, wenn man in die verdünnte Lösung eines Strychninsalzes Chlorgas leitet; die Flüssigkeit wird sogleich sauer und es scheidet sich ein weisser unlöslicher Körper ab; dieser wird nach dem Abfiltriren mit heissem Wasser abgewaschen und aus Aether umkrystallisirt; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung setzt sich das Trichlorstrychnin in weissen glänzenden Schuppen ab, die sehr bitter schmecken, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol lösen, aus welcher Lösung der Körper sich in mikroskopischen Nadeln abscheidet. Das Trichlorstrychnin ist nicht mehr basisch, es löst sich wohl in Säu-

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 313.

<sup>2)</sup> Ob die Zusammensetzung dieses Körpers wirklich der angegebenen Formel entspricht, ist zweifelhaft, da wohl die gefundenen Mengen Chlor, Wasserstoff und Stickstoff der berechneten Menge entsprechend sind, aber statt 57,5 sind nur 50,2 Proc. Kohlenstoff gefunden; es ist allerdings nicht unmöglich, dass die Verbrennung unvollständig gewesen ist, wie Gerhardt annimmt, da die Bildung eines höheren Substitutionsproductes des Strychnins hier wahrscheinlich ist, daher der Chlorgehalt einen sicheren Anhaltspunkt für die Formel geben dürfte.

ren, ohne sich aber damit zu verbinden; es schmilzt beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung, es schwärzt sich schon bei  $150^{\circ}\text{C.}$  und verkohlt unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas (Pelletier<sup>1)</sup>).

### Jodstrychnin.

Strychnintriiodür. Formel:  $2(\text{C}_{42}\text{N}_{22}\text{N}_2\text{O}_4) + 3\text{I}$ . Diese Verbindung ist von Pelletier<sup>2)</sup> entdeckt, später auch von Regnault<sup>3)</sup> untersucht; sie bildet sich bei Einwirkung von Jod auf Strychnin, oder von Jodsäure auf Jodwasserstoff-Strychnin, sowie beim Zersetzen eines Gemenges von Jodwasserstoff-Strychnin und jodsaurem Strychnin mittelst freier Säuren. Zur Darstellung derselben reibt man Strychnin mit der Hälfte seines Gewichtes an Jod zusammen; nach einiger Zeit setzt man ein wenig Wasser zu und reibt wiederholt; darauf wird die Masse mit Wasser ausgekocht, welches Jodwasserstoff-Strychnin auflöst, das braune Jodstrychnin aber ungelöst zurücklässt, worauf es aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Uebergiessen von Jodwasserstoff-Strychnin mit gelöster Jodsäure; es entsteht ein brauner Niederschlag von Jodstrychnin und freiem Jod, aus dem man das letztere durch Behandeln mit kohlensaurem Natron löst, wobei Jodstrychnin wieder zurückbleibt, das dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Das Jodstrychnin bildet röthlichgelbe glänzende Blättchen, ähnlich dem Musivgold; es ist anfangs fast geschmacklos, schmeckt hinterher aber bitter und ein wenig zusammenziehend; es ist in Wasser in der Kälte unlöslich und selbst bei der Siedhitze nur wenig löslich, es löst sich nicht in Aether, am leichtesten in kochendem Alkohol von 0,825 specif. Gewicht. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen zersetzt es sich, bei höherer Temperatur verkohlt es unter Entwicklung von Joddämpfen.

Die Zersetzungsproducte des Jodstrychnins sind nur unvollständig untersucht.

Concentrirte Salzsäure zersetzt das Jodstrychnin beim Erhitzen, concentrirte Salpetersäure schon in der Kälte, ebenso wirkt Schwefelsäurehydrat; hierbei wird Jod abgeschieden, zugleich aber auch das Strychnin zersetzt.

Verdünnte Säuren zersetzen das Jodstrychnin erst nach längerem Kochen, dabei scheidet sich Jod ab und es löst sich Strychninsalz, aus welchem Ammoniak das Strychnin fällt.

Kaustisches Kali und Natron zersetzen das Jodstrychnin beim Erhitzen, wobei sich etwas Jodkalium neben freiem Strychnin bildet. Ammoniak zersetzt das Jodstrychnin auch beim Erhitzen nicht.

Durch salpetersaures Silber wird es leicht zersetzt, es bildet sich Jodsilber und salpetersaures Strychnin.

W. Bird Herapath<sup>4)</sup> hat auch Verbindungen von Jod mit Strychnin untersucht, sie aber nur sehr kurz beschrieben. Eine dieser Verbindungen soll sich der Zusammensetzung  $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{I}_3$  nähern, in

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (1838) April; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 49. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 164; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 114. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 61. — <sup>4)</sup> Chem. Gaz. 1855, p. 320; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 63.



hexagonalen Prismen des rhomboëdrischen Systems krystallisiren, und auffallende optische Erscheinung zeigen; in einem verticalen Strahl polarisirten Lichts sperren die sechsseitigen Prismen den Strahl vollkommen ab, wenn die Länge des Prismas parallel zur Ebene des einfallenden Strahls liegt, und erscheinen dann dunkel ockerbraun; liegt aber die Längennachse des Prismas senkrecht zur Polarisationssebene, so lassen sie citrongelbes durch Grünlichgelb in Schwarzbraun übergehendes Licht durch.

Eine Verbindung, wahrscheinlich schwefelsaures Jodstrychnin, krystallisirt in sternförmig gruppirten Gruppen, die bei einiger Dicke ganz undurchsichtig sind, sonst im reflectirten Licht grünlich metallischglänzend, im durchfallenden Licht blutroth erscheinen. *Fe.*

Strychninsäure s. unter Strychnin, Verwandlungen durch Chlorsäure (S. 359).

**Strychninsalze.** Das Strychnin ist eine starke einsäurige Base, es neutralisirt die Säuren vollständig, die Salze entstehen aus dem Strychnin durch Aufnahme von Haloïdsäuren oder von Sauerstoffsäurehydraten; das Strychnin verhält sich den Säuren gegenüber wie das Ammoniak; in den getrockneten Strychninsalzen hat man daher Strychnin + Haloïdsäure, oder + Wasser und Sauerstoffsäure (Ammoniakverbindungen). Oder man muss annehmen, dass Strychnin Wasserstoff aus den Säuren aufnehme und das so entstandene Strychninium (Strychnium) sich dann mit Sauerstoff oder Halogenen vereinige (Ammoniumverbindungen). Die Strychninsalze werden leicht aus Strychnin und den verdünnten Säuren, oder durch doppelte Zersetzung dargestellt, sind meist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich; alle haben einen unerträglich bitteren Geschmack, wirken im höchsten Grade giftig, zum Theil wegen der leichteren Löslichkeit noch energischer als das reine Strychnin; die Lösungen der Salze polarisiren das Licht, aber nicht so stark wie das reine Strychnin. Die Salze sind von Regnault, Nicholson und Abel, einige von Anderson, Elderhorst u. A. untersucht; charakteristisch für die Base sind folgende Reactionen.

Fixes, reines und kohlensaures Alkali bringt in den Strychninsalzen einen im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen weissen pulverigen Niederschlag hervor, der anfangs nur unter dem Mikroskop sich als ein Aggregat nadelförmiger Krystalle zeigt; bei längerem Stehen bilden sich grössere mit blossem Auge sichtbare Krystallnadeln.

Ammoniak giebt einen weissen Niederschlag wie Kali, er löst sich in überschüssigem Ammoniak, scheidet sich aber beim ruhigen Stehen wieder krystallinisch ab.

Eine concentrirte Lösung eines Strychninsalzes mit Weinsäure versetzt giebt auf Zusatz von doppelt-kohlensaurem Kali oder Natron einen krystallinischen Niederschlag, erst nach einiger Zeit wenn die Lösung verdünnt ist und viel Weinsäure enthält; die Flüssigkeit enthält dann kein Strychnin mehr (Oppermann).

Ein neutrales Strychninsalz gelöst, mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzt, giebt sehr bald einen krystallinischen Niederschlag, der in überschüssigem Bicarbonat sich nicht löst. Setzt man der Flüssigkeit ein wenig Säure zu (so dass aber die Flüssigkeit noch alkalisch

bleibt), so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag in der freien Kohlensäure. Wenn daher eine saure Strychninlösung mit doppelt-kohlensaurem Alkali versetzt wird, so entsteht ein Niederschlag erst dann, wenn die freie Kohlensäure beim längeren Stehen entwichen ist, oder wenn sie durch Kochen der Flüssigkeit ausgetrieben wird.

Phosphorsaures Natron giebt einen körnigen leicht in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Schwefelcyankalium giebt, je nach der Concentration sogleich oder nach kurzer Zeit, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aus glatten abgestumpften, oder in spitzem Winkel zugespitzten Nadeln besteht, die im Ueberschuss des Fällungsmittels wenig löslich sind.

Jodkalium verhält sich wie Rhodankalium; Jodtinctur giebt aber einen dichten kermesbraunen Niederschlag. Jodhaltiges Jodkalium giebt einen braunrothen Niederschlag, der, in Schwefelsäure haltendem Weingeist gelöst, Krystalle von schwefelsaurem Jodstrychnin giebt, welche das Licht polarisiren.

Jodquecksilberkalium giebt einen weissen, neutrales chromsaures Kali einen gelben Niederschlag, der auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure purpurroth wird.

Chlorwasser, im Ueberschuss zugesetzt, giebt nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag.

Quecksilberchlorid bringt in Strychninsalzen in wässerigen Lösungen sogleich oder nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag einer Doppelverbindung hervor, die sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten aber in Nadeln abscheidet. Der Niederschlag ist in Säuren wie in Chlorammonium löslich.

Eisenoxydsalze verhalten sich, nach Artus, indifferent gegen Strychnin (Unterschied von Morphin). Mangansäures Kali färbt es grünlich.

Goldchlorid giebt einen röthlichgelben, durch Salzsäure grünlich werdenden Niederschlag. Platinchlorid giebt einen dichten gelblichen Niederschlag; beide Doppelverbindungen sind in Salzsäure nicht merkbar löslich.

Kaliumplatincyanür giebt mit salpetersaurem Strychnin weisse fadenförmige im polarisirten Licht mit Farben spielende Krystalle.

Natrium-Iridiumchlorid giebt ein rothbraunes in Salzsäure nicht merkbar lösliches Präcipitat.

Gallustinctur giebt einen dichten weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure nicht löst.

Pikrinsäure giebt einen dichten schwefelgelben Niederschlag.

Salpetersäure löst Strychnin und seine Salze zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Kochen sich deutlich gelb färbt, auf Zusatz von Zinnchlorür entsteht dann eine rothbraune Färbung.

Nach Versuchen von de Vrij und van der Burg <sup>1)</sup> konnte mittelst neutralem chromsauren Kali, Rhodankalium, oder Chlorwasser noch  $\frac{1}{3000}$  Gran, mittelst Gallussäure sogar  $\frac{1}{25000}$  Gran Strychnin nachgewiesen werden, wenn man die Reaction in Haarröhrchen vornahm. Mit jodhaltendem Jodkalium und Jodquecksilberkalium konnten sie in

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 448; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 602.

gleicher Weise sogar  $\frac{1}{50000}$  Gran Strychnin erkennen. Nach Wormley<sup>1)</sup> ist jodhaltendes Jodkalium das empfindlichste Reagens auf Strychnin, es soll selbst noch  $\frac{1}{100000}$  nachweisen. Brom in Bromwasserstoff gelöst giebt einen gelblichen Niederschlag bei  $\frac{1}{50000}$  noch bemerkbar; Gerbsäure zeigte noch  $\frac{1}{20000}$ ; neutrales chromsaures Kali  $\frac{1}{1000}$ ; saures chromsaures Kali nach einiger Zeit noch  $\frac{1}{15000}$  Strychnin an. Platinchlorid soll  $\frac{1}{5000}$ , Goldchlorid  $\frac{1}{10000}$  Strychnin noch sogleich angeben.

Um ganz geringe Spuren von Strychnin zu erkennen, besonders in nicht ganz gereinigtem Zustande, wie es aus Flüssigkeiten abgeschieden wird, in denen es mit Thierstoffen gemengt war, sind die folgenden Reactionen besonders geeignet, wegen der grossen Empfindlichkeit und Deutlichkeit. Bringt man auf ein Uhrglas einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, setzt diesem etwas Strychnin oder Strychninsalz zu und dann eine geringe Menge gelöstes oder festes rothes chromsaures Kali, so zeigt sich eine tief blaue oder purpurviolette bald roth werdende Färbung (Otto).

Nach Brieger ist diese Reaction weniger deutlich oder zeigt sich gar nicht bei Gegenwart einzelner organischer Substanzen, wie Morphin, Chinin und besonders Zucker, während andere Substanzen, wie Stärkmehl, Santonin, keinen Einfluss zeigen. Nach Sicherer soll Brechweinstein diese Reaction hindern, aber nicht durch seinen Antimongehalt, sondern durch seinen Gehalt an Weinsäure, daher diese Säure sowie die Salze überhaupt nachtheilig seien; v. Gorup-Besanez hat gezeigt, dass dieser Fall nur bei der Anwendung von salpetersaurem Salz, nicht bei reinem Strychnin eintrete (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 468). Bingley giebt an, dass auch Antimonchlorür diese Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure verhindere; die Richtigkeit dieser Behauptung mag dahin gestellt bleiben, da diese Einwendung geringen Werth hat, weil man solche Einmischung kaum fürchten darf. Die Reaction ist sehr empfindlich, so dass man leicht einen Bruchtheil eines Milligrammes noch erkennen kann.

De Vrij und van der Burg konnten nach diesem Verfahren noch  $\frac{1}{60000}$  Gran Strychnin erkennen; Wormley giebt an, bei  $\frac{1}{5000}$  Strychnin nicht mehr jedes Mal eine bestimmte Reaction erhalten zu haben. Copney<sup>2)</sup> behauptet dagegen sogar  $\frac{1}{500000}$  Gran Strychnin so noch nachgewiesen zu haben, oder nach der Methode von Letheby<sup>3)</sup>, der das Strychnin in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf einem Platinblech löst und dasselbe dann mit dem positiven Pol eines galvanischen Elements verbindet, während ein als negative Elektrode dienender Platindraht in die Säure taucht, worauf sich sogleich eine purpurrothe Färbung zeigt.

Nach Lefort giebt Jodsäure, Chlorsäure und chlorige Säure auch mit Strychnin violette Streifen.

Marchand<sup>4)</sup> versetzt das Strychnin mit etwas Bleihyperoxyd und ein wenig concentrirter Schwefelsäure, die 1 Proc. Salpetersäure enthält, die Masse färbt sich erst blau, dann violett, roth und zuletzt zei-

<sup>1)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XXVIII, Nro. 83, p. 216; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 382. — <sup>2)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 23. — <sup>3)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 10. — <sup>4)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. IV, p. 200 u. T. XIII, p. 251; Berzelius' Jahresber. XXIV, S. 400; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 185.



siggelb. Zucker soll dieser Reaction nicht hinderlich sein. Dieses Verfahren erscheint so empfindlich wie das mit Chromsäure.

Nach Davy<sup>1)</sup> soll man das Strychnin mit Ferridcyankalium und etwas Schwefelsäure versetzen, die violette Färbung geht hier langsamer in Roth und Gelb über, als bei Anwendung von chromsaurem Salz oder Bleihyperoxyd; Davy glaubt so noch  $\frac{1}{50000}$  Strychnin nachgewiesen zu haben, und giebt an, dass die Reaction auch bei Gegenwart organischer Substanzen vollkommen deutlich sei.

Horsley<sup>2)</sup> versetzt die Lösung von Strychnin in Essigsäure, der auch organische Substanzen beigemischt sein können, mit einer Lösung von 1 Thl. saurem chromsauren Kali in 14 Thln. Wasser mit 2 Volumen Schwefelsäure gemengt; es scheidet sich gelbes chromsaures Strychnin so vollständig ab, dass die Flüssigkeit kaum noch bitter schmeckt; Brucin giebt jedoch dieselbe Reaction wie Strychnin.

Herapath<sup>3)</sup> löst das Strychnin in einem Gemenge von 1 Thl. Weingeist mit 3 Thln. Wasser, fügt möglichst wenig Jodtinctur hinzu und erhitzt; beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten scheidet sich Jodstrychnin ab, das nach ihm leicht durch seine Eigenschaften unter dem Polarisationsmikroskop erkannt wird, selbst wenn nur  $\frac{1}{10000}$  Gran Strychnin vorhanden war.

Hall<sup>4)</sup> und Edwards<sup>5)</sup> meinen, man solle, um geringe Mengen Strychnin zu erkennen, die zu untersuchende Substanz durch Frösche verschlucken lassen, die man in die geeignet vorbereitete Substanz setzt.

Bromwasserstoff-Strychnin,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HBr$ , bildet sich beim Lösen der Base in wässriger Bromwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung; die so erhaltenen Krystalle verlieren das Krystallwasser schon im luftleeren Raum.

Chlorsaures Strychnin. Beim Erwärmen der Lösung von Strychnin in verdünnter Chlorsäure färbt sich die Flüssigkeit; beim Abdampfen derselben krystallisirt das chlorsaure Salz in dünnen kurzen Prismen, oder die Lösung erstarrt, wenn sie ganz concentrirt war, zu einer krystallinischen Masse.

Chlorwasserstoff-Strychnin,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl + 3HO$ , krystallisirt aus seiner Lösung in sehr dünnen zu warzenförmigen Massen vereinigten Nadeln, die an der Luft undurchsichtig werden; das Salz reagirt neutral, ist leichter löslich in Wasser als das schwefelsaure Salz; die wässrige Lösung polarisirt links:  $[\alpha]_D = -28^\circ 18'$  (Bouchardat). Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser bei  $100^\circ C.$ , sowie im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Nicholson und Abel).

Gerhardt erhielt ein Salz mit 2 Aeq. Krystallwasser, welches erst bei  $130^\circ C.$  vollständig wegging.

Chlorwasserstoff-Strychnin-Goldchlorid:  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Salzsaures Strychnin giebt mit Goldchlorid einen voluminösen hellgelben Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Das Doppelsalz krystallisirt in hellorangefarbenen Blättchen, die bei  $100^\circ C.$  ohne

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, S. 204; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 402. — <sup>2)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XVI, p. 177. — <sup>3)</sup> Chem. Gaz. 1856, p. 394; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 758. — <sup>4)</sup> Pharm. Journ. Transact. T. XV, p. 376. — <sup>5)</sup> Ibid. T. XVI, p. 20.

Zersetzung getrocknet werden können; wird das Salz aber mit Wasser gekocht, so zersetzt es sich unter Abscheidung von metallischem Gold.

Chlorwasserstoff-Strychnin-Palladiumchlorür,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl \cdot PdCl$ , wird beim Mischen von Palladiumchlorür mit salzsaurem Strychnin in braunen Flocken erhalten; aus einer siedenden Lösung umkrystallisirt bildet es dunkelbraune Nadeln. Das Doppelsalz ist in Wasser und Alkohol löslich; verändert sich nicht bei  $100^\circ C.$ , bei höherer Temperatur wird es zersetzt und hinterlässt metallisches Palladium.

Chlorwasserstoff-Strychnin-Platinchlorid:  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl \cdot PtCl_2$ . Wenn salzsaures Strychnin mit Platinchlorid gefällt wird, so bildet sich ein gelblich weisser Niederschlag, der in Wasser und Aether fast unlöslich ist und sich auch in wasserhaltendem Alkohol beim Sieden nur wenig löst. Durch Umkrystallisiren erhält man das Doppelsalz in glänzenden Blättchen, dem Musivgold ähnlich. Durch siedende Salpetersäure wird das Salz zersetzt unter Bildung eines eigenthümlichen nicht näher untersuchten Platinsalzes.

Chlorwasserstoff-Strychnin-Quecksilberchlorid:  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl \cdot 2HgCl$ . Bildet sich beim Fällen des Strychninsalzes mit Quecksilberchlorid. Es ist schwer löslich in Wasser, löst sich aber leicht in heissem Weingeist und krystallisirt aus der siedenden Lösung.

Chlorwasserstoff-Strychnin-Quecksilbercyanid, 1)  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl \cdot HgCy$ , bildet sich, wenn verdünnte wässrige Lösungen von salzsaurem Strychnin und Quecksilbercyanid siedend gemischt werden. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ab, die sich wenig in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in siedendem Wasser oder Alkohol lösen (Nicholson u. Abel, Kohl und Swoboda). — 2)  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl + 4HgCy$  soll in gleicher Weise wie das vorige Salz dargestellt werden; es krystallisirt beim Erkalten der Lösung in perlmutterglänzenden, rectangulären Tafeln (Brandis<sup>1)</sup>).

Chromsaures Strychnin,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HO \cdot CrO_3$ , wird durch Fällen von salzsaurem Strychnin mit neutralem chromsauren Kali erhalten, worauf der Niederschlag ausgewaschen und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das Salz krystallisirt in neutralen orangefarbenen Nadeln, es löst sich wenig in kaltem Wasser oder Alkohol, es zersetzt sich noch nicht bei  $100^\circ C.$

Es giebt auch ein doppelt-chromsaures Strychnin, was nicht näher untersucht ist.

Cyanwasserstoff-Strychnin. Wässrige Blausäure löst das Strychnin leicht, beim Abdampfen geht alle Säure fort. Nach der Angabe in Berzelius' Lehrbuch soll beim Abdampfen der Lösung von Strychnin in Cyanwasserstoff diese Säure nicht entweichen, sondern Cyanwasserstoff-Strychnin krystallisiren, es soll sich leicht in Wasser lösen und Eisensalze blau fällen.

Essigsaures Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz, welches nur bei Zusatz von überschüssiger Säure krystallisirt.

Ferridcyanwasserstoff-Strychnin, Cyanwasserstoff-Strychnin-Eisencyanid:  $(C_{42}H_{22}N_2O_4)_3 \cdot H_3Cfdy + 12HO$  oder

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 267.

$3 (C_{42} H_{22} N_2 O_4 \cdot H\text{Cy}) + Fe_2 Cy_3 + 12 HO$ . Dieses Doppelsalz, welches dem rothen Ferridcyankalium entspricht, wird durch Fällen desselben mit Strychninsalz erhalten, am besten, indem man heisse Lösungen derselben mengt, oder durch Kochen von Berlinerblau mit Strychnin und Wasser. Das Salz bildet meistens kleine Krystalle, die sich durch ihre goldgelbe Farbe und ihren lebhaften Glanz auszeichnen. Die Krystalle scheinen in der Form denen des Ferrocyanwasserstoff-Strychnins ähnlich zu sein; sie zeigen diesen sich auch ähnlich in ihren hygroskopischen Eigenschaften und in den Löslichkeitsverhältnissen.

Das Salz verliert bei  $100^\circ C$ . 8 Aeq. Wasser; bei  $136^\circ C$ . fängt es an sich zu zersetzen, dabei färbt es sich grünlich und es entweicht etwas Blausäure; bei  $180^\circ C$ . wird das Salz schwarz, bei  $200^\circ C$ . beginnt die vollständige Zersetzung.

Die wässrige Lösung des Salzes wird durch anhaltendes Kochen zersetzt, es entweicht Blausäure, Eisenoxyd und Strychnin scheiden sich ab.

Kali und Ammoniak fallen aus dem gelösten Salz Strychnin, das sich krystallinisch absetzt. Eisenoxydulsalze fallen das gelöste Strychninsalz und geben einen blauen Niederschlag; Eisenoxydsalze geben damit eine dunkelblaue klare Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit Flocken von Berlinerblau abscheiden.

Ferrocyanwasserstoff-Strychnin, Cyanwasserstoff-Strychnin-Eisencyanür. 1) Neutrales Salz:  $(C_{42} H_{22} N_2 O_4)_2 \cdot H_2 Cfy$  oder  $2 (C_{42} H_{22} N_2 O_4 \cdot H\text{Cy}) + Fe\text{Cy} + 8 HO$ . Dieses dem Ferrocyankalium oder gelben Blutlaugensalz entsprechende Salz wird durch Fällen von kalt gesättigten Lösungen von Blutlaugensalz und Strychninsalz erhalten, wobei es aber wesentlich ist, dass letzteres Salz vollkommen neutral sei, weil freie Säure eine theilweise Zersetzung veranlasst. Es bildet sich sogleich ein aus fast farblosen Krystallnadeln bestehender Niederschlag. Bei Anwendung verdünnter Lösungen scheiden sich beim Stehen hellgelbe Krystalle von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll Länge ab, rechtwinkelige Prismen, an den Enden durch zwei gegen die Kanten gerichtete Flächen zugeschärft. Das Salz ist sehr hygroskopisch, bei  $100^\circ C$ . verliert es 6 Aeq. Wasser; es löst sich in der Kälte wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol, ist in beiden Flüssigkeiten beim Erhitzen viel leichter löslich als in der Kälte. Das Salz wird aber schon beim Lösen in heissem Wasser, vollständiger beim Kochen der Lösung zersetzt, die Lösung wird dunkel und es scheidet sich Strychnin ab, während sich zugleich Ferridcyanwasserstoff-Strychnin bildet.

Das Ferrocyanwasserstoff-Strychnin giebt mit Eisen-, Kupfer- und Bleisalzen ganz gleiche Reactionen wie das Ferrocyankalium.

2) Saures Salz (?). Brandis giebt für diesen sauren Körper die Formel  $C_{42} H_{22} N_2 O_4 \cdot 2 H\text{Cy} + 2 Fe\text{Cy} + 5 HO$  (I.); diese, mit keiner der gewöhnlichen Doppelverbindungen des Eisencyanürs ( $2 R\text{Cy} + Fe\text{Cy}$ ) übereinstimmende Formel ist nicht wahrscheinlich; wir dürfen daher die Formel vielleicht  $= (C_{42} H_{22} N_2 O_4)_2 \cdot H_2 Cfy + 3 (H_2 Cfy) + 8 HO$  (II.) nehmen, d. i. eine Verbindung von Ferrocyanwasserstoff-Strychnin und Ferrocyanwasserstoffsäure.

Man könnte es auch als eine Ferridcyanverbindung betrachten  $= C_{42} H_{22} N_2 O_4 \cdot 3 H\text{Cy} + Fe_2 Cy_3 + 5 HO = C_{42} H_{22} N_2 O_4 \cdot H_3 Cfdy + 5 HO$  (III.).

Die gefundenen und berechneten Resultate sind folgende:



	Gefunden	Berechnete Formel		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,3	56,2	55,3	54,6
Wasserstoff	5,8	5,6	5,1	5,0
Eisen . .	10,0	10,1	9,5	9,5

Die Resultate des Versuchs stimmen danach ungleich besser mit der ersten Formel; wenn man aber bedenkt, wie leicht die Ferrocyanwasserstoffsäure sich an der Luft und durch Waschen zersetzen kann, so wird dadurch die genauere Uebereinstimmung von Rechnung und Versuch an Werth für die Bestimmung der unwahrscheinlichen Formel verlieren, so lange andere Beweise fehlen.

Dieses saure Salz wird erhalten, indem man alkoholische Lösungen von Strychnin und Ferrocyanwasserstoffsäure mit einander mischt bis zur sauren Reaction; es fällt dabei als ein weisser pulveriger Niederschlag nieder. Dasselbe Salz soll sich auch bei Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf Ferridcyanwasserstoff-Strychnin (s. oben) bilden. Es ist meist amorph, sehr hygroskopisch, löst sich aber kaum in Alkohol oder Wasser, reagirt aber doch stark sauer. Bei 100° C. verliert es 3,2 Proc. Wasser.

Wird das saure Salz mit verdünnter Kalilauge in der Kälte oder Wärme versetzt bis zur neutralen Reaction, so wird wieder eine weisse amorphe flockige Masse erhalten, welche, auf einem Filter der Luft ausgesetzt, sich bald blau färbt; wird dieser Körper dann mit Alkohol behandelt, so zeigt er sich bestehend aus einer blauen amorphen Substanz und aus weissen Krystallnadeln, wahrscheinlich Ferrocyanwasserstoff-Strychnin. Die mit Kalilauge erhaltene Flüssigkeit enthält Ferrocyankalium, welches durch Alkohol gefällt wird, worauf sich aus der zurückbleibenden Lösung Ferridcyanwasserstoff-Strychnin mit freiem Strychnin gemengt, abscheidet.

Fluorwasserstoff-Strychnin, saures,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot 4HF + 4HO$ , bildet sich beim Auflösen von Strychnin in warmer mässig concentrirter Flusssäure, beim Verdampfen der Lösung scheidet das Salz sich ab in langen farblosen vierseitigen Säulen mit rhomboëdalem Querschnitt; beim Stehen unter einer Glocke über Kalk verliert das Salz rasch die anhängende freie Flusssäure. Das Salz löst sich leicht in heissem Wasser, noch leichter in heissem Alkohol, und bildet saure Lösungen, in Aether ist das Salz unlöslich. Die Krystalle verlieren  $\frac{3}{4}$  ihres Wassers im Vacuum über Schwefelsäure, bei 100° C. getrocknet sind sie wasserfrei; etwas über 150° C. erhitzt, zersetzen sie sich (Elderhorst<sup>1)</sup>).

Gerbsaures Strychnin ist ein weisser in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Hippursaures Strychnin. Eine heisse concentrirte Lösung von Hippursäure mit Strychnin gesättigt krystallisirt nicht beim Erkalten; beim Verdampfen wird eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, aus der das Salz sich bei längerem Stehen warzenförmig abscheidet (Elderhorst).

Jodsaures Strychnin bildet sich, wenn Strychnin in gelinder Wärme in wässriger Jodsäure gelöst wird; die Flüssigkeit färbt sich

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 77.

weinroth und giebt nach dem Abdampfen lange durchsichtige und oberflächlich rothgefärbte Krystalle, die durch Abwaschen mit wenig kaltem Wasser entfärbt werden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich.

**Jodwasserstoff - Strychnin:**  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HI$ . Aus einer warmen verdünnten wässerigen Jodwasserstoffsäure scheidet sich nach dem Sättigen mit Strychnin das Salz in langen Nadeln ab, die man durch Abwaschen schnell von der überschüssigen Säure befreien muss, weil sich sonst leicht secundäre Producte bilden.

Das Jodwasserstoff-Strychnin ist neutral, es gehört zu den in Wasser am wenigsten löslichen Strychninsalzen, in Alkohol ist es etwas leichter löslich. Durch freie Jodsäure wird es zersetzt, es bildet sich Jod und Jodstrychnin (s. d. Art. S. 368); dieser letztere Körper entsteht auch, wenn ein Gemenge von jodsaurem und jodwasserstoffsäurem Strychnin mit freier Säure versetzt wird (Pelletier).

**Kieselfluorwasserstoff-Strychnin** ist noch nicht dargestellt; löst man Strychnin in Kieselflussäure, so bildet sich Fluorwasserstoff-Strychnin und Kieselsäure scheidet sich ab.

**Kohlensaures Strychnin.** Nach den älteren Angaben wird dieses Salz durch Füllen eines löslichen Strychninsalzes mit kohlensaurem Alkali erhalten; nach How ist der so erhaltene weisse flockige Niederschlag reines Strychnin und nach ihm bildet sich das kohlen-saure Salz nur bei Einwirkung von kohlensaurem Silber auf salzsaures Strychnin. Strychnin löst sich auch in wässriger Kohlensäure, aus welcher Lösung sich beim Abdampfen körnige Krystalle absetzen.

Krokonsaures Strychnin soll gelbe Krystalle bilden.

**Mellithsaures Strychnin.** Beim Mischen alkoholischer Lösungen von Mellithsäure und reinem Strychnin fällt das Salz als ein weisses krystallinisches Pulver nieder. Es löst sich in 1500 Thln. kaltem und 650 Thln. heissem Wasser und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Erkalten ab in seideglänzenden büschelförmig vereinigten Nadeln. Das Salz ist nicht löslich in Alkohol, es enthält 20,4 Säure, bei  $100^{\circ}C$ . verliert es 1,2 Proc. Wasser, bei  $170^{\circ}C$ . wird es gelb gefärbt und zersetzt.

**Oxalsaures Strychnin,**  $2(C_{42}H_{22}N_2O_4, HO) \cdot C_4O_6$ , bildet sich beim Neutralisiren der Base mit Oxalsäure; es ist neutral, leicht löslich in Wasser.

2) Saures Salz,  $C_{42}H_{22}N_2O_4, HO \cdot C_4O_6 \cdot HO$ , wird beim Uebersättigen des neutralen Salzes mit Oxalsäure erhalten; es ist krystallisirbar und reagirt sauer.

**Oxalursaures Strychnin** zerfällt beim Erhitzen sogleich in oxalsaures Strychnin und wahrscheinlich oxalsauren Harnstoff (Elderhorst).

**Phosphorsaures Strychnin.** 1) Neutrales Salz,  $2(C_{42}H_{22}N_2O_4, HO) \cdot HO \cdot PO_5 + 18HO$ , bildet sich beim längeren Digeriren von wässriger Phosphorsäure mit feingepulvertem überschüssigen Strychnin. Das Salz krystallisirt beim Erkalten; es ist leicht gemischt mit saurem Salz, wenn man nicht sehr lange digeriren liess; es kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden, da es schwerer löslich ist als das saure Salz. Es krystallisirt in ziemlich grossen rectangulären Tafeln, die zuweilen so dünn sind, dass sie irisiren; es reagirt neutral.

2) Saures Salz,  $(C_{42}H_{22}N_2O_4, HO) \cdot 2HO \cdot PO_5 + 4HO$ , wird

erhalten durch Digestion von mässig verdünnter wässriger Phosphorsäure mit Strychnin, so lange dieses sich noch leicht löst. Das Salz setzt sich beim Erkalten in strahlenförmig gruppirten langen Nadeln ab, deren Enden abgestumpft sind. Es reagirt sauer und schmeckt bitter, es löst sich in 5 bis 6 Thln. Wasser; bei 120° C. verlieren die Krystalle 7,9 Proc. Wasser (Anderson<sup>1)</sup>).

Salpetersaures Strychnin,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HO \cdot NO_3$ , entsteht beim Auflösen von Strychnin in verdünnter Salpetersäure; beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung krystallisirt es in büschelförmig vereinigten Nadeln. Es ist etwas in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, es löst sich wenig in Alkohol und gar nicht in Aether.

Das Polarisationsvermögen der wässrigen Lösung ist  $= [\alpha]$ ,  $= -29^{\circ},25$  (Bouchardat).

Das Salz färbt sich über 100° C. schnell gelb, bläht sich auf, verpufft schwach und verkohlt unter Feuerentwicklung.

Wird eine warme gesättigte Lösung von salpetersaurem Strychnin mit etwas Salpetersäure versetzt, so soll saures Salz krystallisiren, was beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpufft. Ob die Krystalle wirklich saures Salz enthalten, bleibt doch noch zu untersuchen.

Schwefelcyanwasserstoff-Strychnin:  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HCN \cdot S_2$ . Dieses Salz wird durch Sättigen der in Alkohol gelösten Base mittelst mässig starker Schwefelcyanwasserstoffsäure dargestellt, oder durch Fällen von Strychninsalz mit Rhodankalium. Das Salz krystallisirt in farblosen wasserfreien Nadeln und ist in Wasser sehr wenig löslich (Dollfus).

Schwefelsaures Strychnin. 1) Neutrales Salz,  $(C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HO) \cdot SO_3 + 7HO$ , wird durch Lösen von Strychnin in verdünnter Schwefelsäure dargestellt; es krystallisirt in kleinen rectangulären Prismen, nach Schabus in rhombischen Krystallen mit den vorherrschenden Flächen  $\infty P \cdot \infty \check{P} \infty \cdot \check{P} \infty$  und dem Verhältniss der Hauptachsen zu den Nebenachsen  $= 1 : 0,9067 : 0,2813$  (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist  $\infty P : \infty P = 145^{\circ}32'$ ;  $\check{P} \infty : \check{P} \infty = 84^{\circ}24'$ ), löst sich in nicht ganz 10 Thln. kaltem, leichter noch in heissem Wasser; die Lösung schmeckt sehr bitter, ihr Polarisationsvermögen ist  $= [\alpha]$ ,  $= 25^{\circ},58$  (Bouchardat); das Salz schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser; dieses entweicht bei 100° C. sowie im Vacuum über Schwefelsäure vollständig.

2) Saures Salz,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HO \cdot S_2O_6 \cdot HO$ , entsteht leicht beim Lösen des neutralen Salzes in verdünnter Schwefelsäure; es ist krystallisirbar und reagirt stark sauer.

Schwefelsaures Strychnin-Quecksilberchlorid,  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HO \cdot SO_3 + 2HgCl$ , bildet sich beim Auflösen von Strychnin-Quecksilberchlorid ( $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot 2HgCl$ ) in Schwefelsäure. Es ist eine undeutliche Krystallmasse.

Schwefelwasserstoff-Strychnin. In Wasser vertheiltes Strychnin löst sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas auf; die Lösung verliert aber beim Abdampfen allen Schwefelwasserstoff und hinterlässt reines Strychnin.

Ueberchlorsaures Strychnin:  $C_{42}H_{22}N_2O_4 \cdot HO \cdot ClO_7 + 2HO$ .

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Qu. Journ. August 1848, p. 55; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 56.



Bei genauer wechselseitiger Zersetzung von überchlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Strychnin scheidet das Strychninsalz sich beim Erkalten ab in kleinen glasglänzenden rhombischen Prismen von blassgelber Farbe, im reinen Zustande wahrscheinlich vollkommen weiss; das Salz ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich; die Krystalle werden in der Wärme undurchsichtig, bei  $170^{\circ}\text{C.}$  verlieren sie 3,8 Proc. Wasser, stärker erhitzt verpuffen sie.

Ueberjodsaures Strychnin wird durch Auflösen von Strychnin in wässriger oder alkoholischer Ueberjodsäure dargestellt, und krystallisiert beim Verdunsten über Schwefelsäure in farblosen stark glänzenden rechtwinkligen Prismen nach Boedecker, in sechseitigen durch vierflächige Pyramide begrenzte Prismen nach Langlois. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; beim Verdunsten an der Luft färbt die Lösung sich nach Boedecker <sup>1)</sup> braun, nach Langlois färbt sie sich nicht, wenn sie frei von Jodsäure ist. Die Krystalle werden an der Luft undurchsichtig, beim Erhitzen zersetzen sie sich, nach Langlois <sup>2)</sup> ohne Explosion, nach Boedecker explodiren sie häufig, entwickeln eine Flamme und dicken Dampf.

Unterschwefligsaures Strychnin,  $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4, \text{HO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$ , bildet sich, wenn man eine weingeistige Lösung von Strychnin mit Schwefelammonium versetzt einige Zeit an der Luft stehen lässt; es krystallisiert in grösseren rhombischen Tafeln, löst sich in 114 Thln. kaltem Wasser; die Krystalle verlieren bei  $100^{\circ}\text{C.} = 4,2 (2 \text{ Aeq.})$  Wasser (How <sup>3)</sup>).

Weinsaures Strychnin. Strychnin bildet mit der gewöhnlichen rechtsdrehenden Weinsäure und mit der linksdrehenden Antiweinsäure neutrale und saure Salze, die sich leicht durch Auflösen der Base und Säure in den passenden Verhältnissen in heissem Wasser darstellen lassen.

1) Neutrales Salz,  $2 (\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4, \text{HO}) \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{HO}$  (Arppe)  $+ 15\text{HO}$  (Pasteur), bildet sich direct, wie auch beim Behandeln von Weinstein mit Strychnin. Es krystallisiert in langen glänzenden Krystallen. Das Salz ist löslich in Wasser und in wässrigem Alkohol, aus der Lösung fallen Kali und Ammoniak das Strychnin, Chlorcalcium giebt damit keinen Niederschlag. Die Krystalle verwitern an der Luft; sie verlieren, nach Arppe <sup>4)</sup>, bei  $130^{\circ}\text{C.} = 7,6 \text{ Proc.}$  Wasser; nach Pasteur verliert das neutrale Salz der rechtsdrehenden Säure bei  $100^{\circ}\text{C.} = 14,3 \text{ Proc.}$  Wasser und färbt sich bei  $190^{\circ}\text{C.}$ ; das neutrale Salz der linksdrehenden Weinsäure verliert dagegen bei  $100^{\circ}\text{C.}$  nur 7,8 Proc. Wasser und färbt sich kaum bei  $200^{\circ}\text{C.}$  Beide Salze bei  $100^{\circ}\text{C.}$  getrocknet, verlieren bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt nichts mehr am Gewicht.

2) Saures Salz:  $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4, \text{HO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 6\text{HO}$ . Das Salz lässt sich direct erhalten. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das neutrale Salz. Die Krystallformen der sauren Salze der beiden Weinsäuren sind etwas verschieden, sowie sie sich auch in einigen Eigenschaften unterscheiden. Das Salz der rechtsdrehenden Säure löst sich nicht in absolutem Alkohol, und die Krystalle bleiben darin voll-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 64. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 277; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 174.

— <sup>3)</sup> Edinb. New Phil. Journ. new ser. I, p. 47; Pharm. Centralbl. 1855, S. 95.

— <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 831.

kommen klar; es verliert bei 100° C. sehr langsam 10,3 Proc. Wasser und färbt sich bei 170° C. Das Salz der linksdrehenden Säure löst sich beim Uebergiessen mit Alkohol in merkbarer Menge, wonach die Krystalle undurchsichtig werden und effloresciren. Die Krystalle verlieren bei 100° C. rasch 10,3 Proc. Wasser, bei 170° C. färbt das Salz sich, aber langsamer als das vorige (Pasteur<sup>1)</sup>).

Ein weinsaures Kali-Strychninsalz hat noch nicht dargestellt werden können. Fe.

**Strychnochrom** nennen Pelletier und Caventou einen braunen Körper, der, nach ihnen, sich in dem *Upas tieuté* wie in den Moosen und schwammartigen Gewächsen auf der falschen Angustura-rinde findet, er ist in reinem Zustande geschmacklos und nicht giftig, löst sich wenig in Wasser, in Aether und ätherischen Oelen, leicht in Alkohol, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt er in glimmerartigen Blättchen zurück; durch Zusatz von Alkali wie von Säuren ist er löslicher in Wasser, wird aber dabei gefärbt (daher sein Name). Alkalien färben den Körper braun, concentrirte Salpetersäure färbt ihn satt grün, beim Verdünnen der Flüssigkeit verschwindet die Farbe, erscheint aber wieder beim Concentriren, durch Zusatz von Alkalien oder von Zinnchlorür und anderen reducirenden Körpern wird die Farbe zerstört. Wie concentrirte Salpetersäure färbt die concentrirte Schwefelsäure die braune Substanz grün; Essigsäure bewirkt eine schwächere Färbung; Salzsäure wirkt nicht auf die Substanz ein. Fe.

**Strychnos.** Von dieser zur Familie der Apocynen gehörenden Pflanzengattung liefern verschiedene Arten einzeln zur Anwendung kommende Theile: *Str. colubrina*, das Schlangenhholz (s. d. Bd. VII, S. 346); *Str. nux vomica*, die Krähenaugen (Bd. IV, S. 590); *Str. St. Ignatii*, die Ignatiusbohnen; *Str. Tieuté*, das Upasgift. Die genannten Pflanzenkörper enthalten Strychnin, zum Theil Brucin, und sind ausgezeichnet durch ihre giftigen Wirkungen. Die Rinde von *Strychnos Pseudo-China*, eines in Brasilien einheimischen Baumes, soll dort als Fiebermittel gebraucht werden; sie enthält, nach Vauquelin<sup>2)</sup>, kein Strychnin. Fe.

**Strychnossäure** hat man auch die Igasursäure genannt, an welche Säure, nach Pelletier und Caventou<sup>3)</sup>, das Strychnin in den Ignatiusbohnen wie in den Krähenaugen gebunden vorkommt; nach Corriol<sup>4)</sup> sollte diese Säure in ihren Eigenschaften der Milchsäure sehr nahe kommen; Berzelius nahm deshalb die Igasursäure als identisch mit Milchsäure; nach Marsson<sup>5)</sup> unterscheidet sie sich aber von derselben dadurch, dass sie essigsaures Blei fällt. Die Igasursäure ist nur in ganz geringer Menge in den Krähenaugen und in den Ignatiusbohnen vorhanden, und daher schwierig in grösserer Menge darzustellen.

Nach Pelletier und Caventou wäscht man die bei der Darstellung von Strychnin (s. d. Art. S. 353) benutzte Magnesia mit kaltem Wasser und Alkohol aus, zur Entfernung der Farbstoffe, und kocht dann

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 475. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. (1823) T. IX, Mai. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. X, p. 142. — <sup>4)</sup> Journ. de pharm. (1833) T. XIX, p. 155 et 373. — <sup>5)</sup> Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 295; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 296.

mit grossen Mengen Wasser; das Filtrat wird hinreichend abgedampft und dann mit Bleizuckerlösung gefällt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Syrupsdicke eingedampft.

Marsson fällt die Flüssigkeit, aus der Brucin und Strychnin durch Magnesia abgeschieden sind, mit neutralem essigsauren Blei und zersetzt den Niederschlag wie angegeben.

Die Igasursäure wird als syrupartige Masse erhalten, bei längerem Stehen sollen sich kleine harte Krystallkörner absetzen; sie schmeckt sauer und styptisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, bildet mit der Base in Wasser und in Alkohol lösliche Salze. Das igasursäure Ammoniak fällt die Bleisalze weiss (milchsaures Blei ist leicht löslich) und die Kupfersalze grünlich; Eisen-, Quecksilber- und Silbersalz wird nicht gefällt. Das Barytsalz ist leicht löslich, aber, wie das Kalk- und Zinksalz, nicht krystallisirbar. Genauere Untersuchung der Säure fehlt.

Fe.

**Stuck, Gypsmarmor.** Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich die Masse, welche zur Herstellung von Verzierungen, Leisten u. dergl. an den Decken und Wänden von Räumen im Inneren der Gebäude benutzt wird und die aus gebranntem Gyps entweder nur mit Wasser oder gewöhnlich mit Leimwasser angerührt besteht. Letzteres geschieht immer, wenn ein Schleifen und Poliren der Masse verlangt wird. Wird das Leimwasser verschieden gefärbt (am besten mit Erd- oder Mineralfarben, oder mit Lackfarben, Indigo, Kupfer- und Eisen- vitriol u. s. w.) und damit geformte Massen zusammenverarbeitet, so entsteht daraus der sogenannte künstliche Marmor, *Stucco lucido*, der jedoch auch bisweilen aus Kalkpulver und nicht aus Gyps gefertigt wird.

Dazu wird auf eine getrocknete Unterlage von Kalkmörtel mit scharfem Sand oder auf trockenes Holz, das man mit dem Hackmesser mit rauen aufrechtstehenden Spänen versehen oder mit Schilf benagelt hat, eine Lage aus gröberem Gypspulver mit Leimwasser (1 Loth Leim auf etwa 1 Pfund Wasser) angerührt, ausgebreitet und mit einem Richtscheit oder einer Chablone glatt gezogen.

Den so dargestellten gut getrockneten Grund überzieht man nun mit einer feineren Masse aus sehr feinem frisch gebranntem Gypspulver, welches man bis zu gehöriger Consistenz allmählig in das dünne Leimwasser einlaufen lässt und sorgfältig verrührt. Hiermit stellt man eine oder zwei Lagen auf der zu übergiessenden Fläche her. Nach völligem Austrocknen überführt man die Fläche, indem man sie von Zeit zu Zeit mit einem feuchten Schwamm abwischt, mit einem ebengeschliffenen Bimsstein. Es zeigen sich dann fast immer kleine Löcher, Bläschen u. s. w. Man macht etwas Gypspulver mit stärkerem Leimwasser zu einem sehr dünnen Brei an und verreibt diesen mit der Hand oder einer weichen Bürste auf der Fläche, schleift nach dem Trocknen diese wieder mit Bimsstein und reibt nun nochmals mit der Hand oder mit einem Ballen von Leinwand mit etwas Gypspulver versetztem stärkeren Leimwasser die Fläche ab, was ein- oder zweimal wiederholt wird, wodurch die Fläche schon Glanz erhält. Dann wird die Politur durch Schleifen mit Tripel und Olivenöl bewirkt, endlich die Fläche mit Olivenöl und feiner alter Leinwand reingerieben.

Soll der Stuck ein marmorähnliches Aussehen erhalten, so bildet man Kuchen aus verschieden gefärbten Gyps Massen von verschiedener



Dicke, je nachdem die eine oder andere Farbe eine grössere Ausdehnung auf der Fläche erhalten soll, legt diese Kuchen auf einander, drückt sie an, stellt die Haufen so auf den Tisch, dass die Kuchen vertical stehen, und durchschneidet sie horizontal, die so erhaltenen Platten legt man auf die zu überziehende Fläche, drückt sie fest an und breitet sie aus.

Ostermeyer <sup>1)</sup> giebt an, dass man einen Mörtelbewurf, welcher sich sehr schön glätten lasse und dem in Pompeji aufgefundenen nachgeahmt und ganz gleich sei, erhalte, wenn man eine dicke Kalkmilch mit gestossenem Kalkspath, Kalkstein oder am besten mit gepulverter Kreide bis zur Herstellung von Mörtelconsistenz versetze und sofort verarbeite. W. Salzenberg <sup>2)</sup> beschreibt die Darstellung von *Stucco a lucido*, auch *marmorino* und *scaliolo* genannt, aus Kalk mit Sand und Marmormehl.

V.

Stufferz nennt man reiche Bleiglanze, welche im Centner 61 bis 72 Pfd. Blei nebst 5 bis 10 Proc. Bergart enthalten, und mit den sogenannten Wasch- und Graupenerzen durch Niederschlagarbeit zu gute gemacht zu werden pflegen (s. Art. Blei, Gewinnung, 2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 35).

V.

Stupp s. unter Idryl (Bd. IV, S. 13).

Stylobat, syn. Gehlenit.

Stylolithen werden eigenthümliche stänglige Kalkgebilde genannt, über deren Entstehung verschiedene Ansichten herrschen <sup>3)</sup>; sie wurden früher für eigene Versteinerungen gehalten; sie finden sich in dem Muschelkalk bei Rüdersdorf bei Berlin.

Styphninsäure, syn. Oxypikrinsäure (Bd. V, S. 827).

Stypterit Keramohalit, Halotrichit, Davyt, Federlaun, Haarsalz, Bergbutter, neutrale schwefelsaure Thonerde mit Krystallisationswasser, Alaun zum Theil, *Alumine sulfatée*, *Alunogène*, *Saldanite*, *Sulphate of Alumina*, *Feather Alum*, im Wesentlichen krystallisirte neutrale schwefelsaure Thonerde =  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ ; krystallinisch faserig, derb, eingesprengt, in Trümmern, zuweilen traubig, nierenförmig, als Ueberzug, auch in porösen bis körnigen lockeren Massen vorkommend, schnee-, granlich- und gelblichweiss, bis stroh- und ockergelb oder grün, matt oder schimmernd; der faserige seidenartig glänzend, durchscheinend bis an den Kanten, milde; Härte = 1,5 bis 2,0; specifisches Gewicht = 1,6 bis 1,7. Im Wasser leicht auflöslich, süsslich zusammenziehend schmeckend; durch Zusatz von schwefelsaurem Kali bildet sich Kali-Alaun. Im Glaskolben erhitzt, sich aufblähend und viel Wasser gebend, welches sauer reagirt; vor dem Löthrohr behandelt, bleibt ein unschmelzbarer Rückstand, der mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht blau wird.

Nach der Mehrzahl der Analysen kommen noch manche andere

<sup>1)</sup> Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 259; Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 361. — <sup>2)</sup> Notizbl. d. Architekt. Vereins zu Berlin. No. 1, S. 15; Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 467. — <sup>3)</sup> Vergl. über die Bildung der Stylolithen: Plie-  
ninger, Würtemb. Naturw. Jahresheft Bd. VIII, S. 78; Quenstedt, ebendas, S. 94; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 927.

Salze in mehr oder minder geringen Mengen beigemengt vor. Analysirt wurde der Stypterit von Freienwalde in Brandenburg von Klaproth<sup>1)</sup>; der von Saldanha in Columbien und der vom Vulcan von Pasto in Quito von Boussingault<sup>2)</sup>, der von Chivachy bei Bogota in Columbien von Mill<sup>3)</sup>, der von Pyromeni auf der Insel Milo von Hartwall<sup>4)</sup>, der von Coquimbo in Chile von H. Rose<sup>5)</sup>, der von Kolosoruk bei Bilin in Böhmen, der von Friesdorf bei Bonn, der von Potschappel in Sachsen, der von Freienwalde in Brandenburg von C. Rammelsberg<sup>6)</sup>, der von Adelaide in Neu-Süd-Wales von Herapath<sup>7)</sup>, der von Budain bei Königsberg in Ungarn von J. Jurasky<sup>8)</sup>, der von Nikolsdorf bei Lienz im Pulverthale in Tirol von L. Barth<sup>9)</sup>. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass, da die Krystallgestalten des als Mineral vorkommenden Stypterit sich noch nicht bestimmen liessen, E. Metzger<sup>10)</sup> auf dem Alaunwerk Schwemmal in den zur Reifung aufgestürzten Flammerzen rhomboëdrische Krystalle von gleicher Zusammensetzung fand. Die gelblichweissen Krystalle  $R \cdot \frac{1}{2} R'$ , zuweilen mit einem spitzen Skalenoëder (als Zuschärfung der Seitenecken) liessen sich wegen Kleinheit nicht messen, doch schien ihm das mit R bezeichnete Rhomboëder mit  $2R$  des Calcits übereinzustimmen, dessen Endkanten  $= 78^\circ 51'$  sind. Metzger hält jedoch diese Krystalle nicht für die des Stypterit, sondern für Pseudomorphosen des rhomboëdrisch krystallisirenden Thon-erdesulphates,  $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 27H_2O$ . K.

Stypticit, Fibroferrit, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd mit Krystallisationswasser, strahliges basisch-schwefelsaures Eisenoxyd. Die zwei hier vereinten Salze aus Chile, von denen das eine, analysirt von H. Rose<sup>11)</sup>, aus dem Districte Copiapo in der Provinz Coquimbo stammt, das andere von Prideaux<sup>12)</sup> dem Fundorte nach nicht näher angegeben ist, zeigen nahezu die Zusammensetzung  $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 + 10H_2O$ . Sie sind fasrig und bilden zum Theil kuglige Parthien mit schaliger Absonderung oder kommen derb vor, von schmutzig gelblich-grüner oder grünlich-grauer Farbe, nach aussen mehr gelblich, im Ganzen undurchsichtig, während die einzelnen seidenglänzenden Fasern durchscheinend sind. Specif. Gewicht  $= 2,5$ ; Härte  $= 2,5$ ; spröde, einzelne Fasern biegsam. Der Geschmack etwas sauer und adstringirend. Vor dem Löthrohre geglüht, entwickeln beide schweflige Säure und lassen einen rothen Rückstand zurück, der mit Flüssen auf Eisen reagirt. In Wasser theilweise, in Salzsäure löslich. Dieselbe Formel wie die genannten Minerale ergab auch ein von J. L. Smith<sup>13)</sup> analysirtes, aber Copiapit genanntes Salz aus Chile, dessen specif. Gewicht  $= 1,84$  gefunden wurde und dessen Fasern, unter dem Mikroskop betrachtet, hexagonal zu sein scheinen. Ein ähnliches Salz aus Chile analysirte auch E. Tobler<sup>14)</sup>. K.

---

<sup>1)</sup> Dessen Beiträge Bd. III, S. 103. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXX, p. 109. — <sup>3)</sup> Quart. Journ. 1828, p. 382. — <sup>4)</sup> Berz. Jahresber. 1830, S. 160. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 317. — <sup>6)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 132. — <sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 234. — <sup>8)</sup> Kenngott's Uebers. 1844 bis 1849, S. 26. — <sup>9)</sup> Chem. Centralbl. 1857, S. 712. — <sup>10)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. VII, S. 24. — <sup>11)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 309. — <sup>12)</sup> Lond. and Edinb. phil. Magaz. 1841, p. 397. — <sup>13)</sup> Sill. Amer. Journ. T. XVIII, p. 375. — <sup>14)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 317.

Styracin ist ein Bestandtheil des undurchsichtigen flüssigen Storax (s. d. Art.), es ist zimmtsäures Styryloxyd (s. S. 399).

Styracol, Styracon s. Styryloxydhydrat.

Styrax s. Storax.

Styraxöl s. Styrol.

Styrol<sup>1)</sup>, Storylwasserstoff (Kolbe), Styraxöl, Cinnamol, Cinnamen, Cinnamomin, Draconyl. Ein Kohlenwasserstoff  $C_{2n}H_n$ . Formel  $C_{16}H_8$ , also die gleiche procentische Zusammensetzung wie Benzol. Das Styrol ward zuerst von Simon (1839) aus dem flüssigen Storax dargestellt<sup>2)</sup>, welches ihn fertig gebildet enthält; Blyth und Hofmann untersuchten das Styrol ausführlicher und bewiesen sein Vorkommen unter den Producten der trockenen Destillation des Drachenblutes; Hempel zeigte, dass auch das Cinnamol von Gerhardt und Cahours und das Cinnamén von Kopp mit Styrol identisch seien.

Styrol steht zu der Zimmtsäure in derselben Beziehung wie Benzol zur Benzoësäure, und entsteht aus der Zimmtsäure nach der Gleichung  $C_{18}H_8O_4 = C_2O_4 + C_{16}H_8$  beim Hindurchleiten ihres Dampfes durch ein rothglühendes Glasrohr (Hempel), ferner bei Destillation von Zimmtsäure mit Baryt oder Kalk (Cahours und Gerhardt, Herzog), oder von zimmtsäurem Kupferoxyd (E. Kopp, Hempel); es entsteht ferner beim Hindurchleiten des Dampfes von Zimmt- oder Cassiaöl<sup>3)</sup> durch eine hellrothglühende Röhre (Mulder). Styrol entsteht ferner neben Toluol bei der trockenen Destillation des Drachenblutes, seine Bildung ist hier vielleicht durch die Gegenwart von Zimmtsäure im Drachenblute veranlasst (Blyth und Hofmann); es scheint zu entstehen bei der trockenen Destillation des Harzes von Perubalsam (Scharling), und vielleicht ist auch das von F. d'Arcet<sup>4)</sup> beim Hindurchleiten von Camphordämpfen durch eine rothglühende eiserne Röhre erhaltene Oel von 140°C. Siedepunkt nicht bloss isomer, sondern identisch mit Styrol.

<sup>1)</sup> Literatur: E. Simon, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 266; Berz. Jahresber. XX, S. 406. — Gerhardt u. Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 96; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 98. — E. Kopp, Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 1378; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 281; Pharm. Centralbl. 1846, S. 238. — Derselbe, Instit. 1849, p. 182; Laurent's u. Gerhardt's Compt. rend. 1850, p. 140. — Blyth u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 297; Pharm. Centralbl. 1845, S. 406. — Hempel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 316; Pharm. Centralbl. 1847, S. 101; Scharling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 168; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 420.

<sup>2)</sup> Bonastre erhielt aus dem flüssigen Amber durch Destillation mit Wasser, 7 Proc. eines Oeles von durchdringendem Storaxgeruch und brennend scharfem Geschmack, das leichter als Wasser und darin unlöslich war, demselben aber seinen Geruch und Geschmack ertheilte, sich in 3 Thln. Alkohol löste und bei 0° zu einer camphorartigen Masse erstarrte, die bei +5°C. unter Zurücklassung krystallinischer Substanz schmolz. Salpetersäure verwandelte das Oel in ein gelbbraunes Harz, ohne dass hier, oder bei Einwirkung der Luft, Benzoësäure gebildet wäre. Das Oel besteht nach Henry aus 89,25 Proc. Kohlenstoff, 10,46 Wasserstoff (und 0,29 Sauerstoff). (Journ. de pharm. [2.] T. XVII, p. 338.)

<sup>3)</sup> Also wahrscheinlich aus dem Cinnamylaldehyd:  $C_{18}H_{10}O_2 = C_2O_2 + C_{16}H_8$  (Carius). — <sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 110.



Zur Darstellung von Styrol hat man verschiedene Wege. 1. Aus flüssigem Storax; man destillirt entweder den Storax direct mit Wasser, dem, um die freie Zimmtsäure zu binden, kohlenaures Natron zugesetzt wird, aus einer geräumigen kupfernen Destillirblase; passende Verhältnisse sind: 5 Kilogramm Storax,  $3\frac{1}{2}$  Kilogramm krystallisirtes kohlenaures Natron und 70 bis 80 Liter Wasser. Oder man digerirt flüssigen Storax bei höchstens  $30^{\circ}\text{C.}$  mit 5 bis 6 Gewichtstheilen verdünnter Natronlauge, bis das darin unlösliche Styracin (s. d. Art.) farblos geworden ist, und unterwirft das Filtrat der Destillation, wo Styrol übergeht (Gössmann). Man erhält in beiden Fällen ein milchiges Destillat, auf dessen Oberfläche Styrol schwimmt. Die Ausbente an Styrol ist sehr verschieden, und wahrscheinlich vom Alter und mehr oder weniger starker Erhitzung des Storax bei seiner Darstellung abhängig; man erhält 0,32 bis 1,87 Proc. vom angewandten Storax. Das noch gelb gefärbte Styrol wird über Chlorcalcium getrocknet, und durch Rectification rein erhalten, wobei indessen etwa  $\frac{1}{3}$  als Metastyrol (s. S. 386 und 389) zurückbleibt (Simon. Blyth und Hofmann). Metastyrol wird beim starken Erhitzen oder beim Schmelzen mit Kalihydrat wieder in Styrol verwandelt, destillirt man Metastyrol vorsichtig aus einer kleinen Retorte, so geht daher farbloses Styrol über, und bleibt nur ein geringer Rückstand (Blyth und Hofmann).

2. Aus Zimmtsäure kann die Darstellung des Styrols geschehen, entweder durch Destillation mit 3 Thln. Aetzkalk oder mit 4 Thln. Aetzbaryt, wobei es aber mit Benzol und einem über  $140^{\circ}\text{C.}$  siedenden Körper gemengt erhalten wird (Mitscherlich. Blyth und Hofmann). Oder durch trockene Destillation von zimmtsaurom Kupferoxyd, das, bei  $100^{\circ}\text{C.}$  getrocknet, in einer Retorte erhitzt wird, bis der Rückstand wieder fest geworden ist; es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas im Verhältnisse von 3 zu 1 Vol., und destillirt Zimmtsäure und Styrol, das durch Waschen mit Kalilauge und Destillation mit Wasser gereinigt wird; 3 Thle. zimmtsaures Kupferoxyd liefern ungefähr 1 Thl. Styrol (Hempel). Oder man leitet Zimmtsäuredampf durch eine schwach rothglühende mit Glasstücken gefüllte Glasröhre, und rectificirt die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit mit Wasser, wobei als Destillat reines Styrol erhalten wird, wenn der Zimmtsäuredampf nicht zu stark erhitzt worden war (Hempel).

3. Durch trockene Destillation von Drachenblut und Rectification des erhaltenen rohen Productes bei  $180^{\circ}\text{C.}$  erhält man ein Destillat, das bei neuer Destillation zuerst Toluol, darauf dieses neben Styrol, dann kurz vor dem Erstarren des Rückstandes zu Metastyrol, reines Styrol liefert (Blyth und Hofmann).

Styrol ist eine sehr leicht bewegliche farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, der Brechungscoefficient für den rothen Strahl wird zu 1,532 von Blyth und Hofmann, zu 1,505 von Scharling angegeben, es besitzt einen eigenthümlichen, dem des flüssigen Storax ähnlichen, stark haftenden Geruch, der übrigens bei dem nicht aus Storax dargestellten Styrol etwas verschieden zu sein scheint, und einen brennend pfefferartigen Geschmack. Das specif. Gewicht des Styrols ist bei gewöhnlicher Temperatur 0,924 (Blyth und Hofmann), bei  $0^{\circ} = 0,951$ , bei  $15^{\circ}\text{C.} = 0,928$  (E. Kopp). Styrol erstarrt nicht in einem Gemisch von Kochsalz und Eis und ist bei  $-20^{\circ}\text{C.}$  noch eben so dünn, flüssig, wie bei gewöhnlicher Temperatur; es ist sehr flüchtig und macht

auf Papier einen rasch verschwindenden Fettfleck; sein Siedepunkt ist  $145,7^{\circ}\text{C}$ . (Blyth und Hofmann),  $144^{\circ}\text{C}$ . (E. Kopp). Styrol brennt am Docht mit glänzender stark russender Flamme; sein Dampf kann unzersetzt durch eine rothglühende Glasröhre geleitet werden. Wasser löst sehr wenig Styrol, nimmt aber den Geruch und Geschmack desselben an, ebenso löst Styrol nur wenig Wasser auf; Styrol mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und absolutem Alkohol und löst sich in Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen; es löst beim Erwärmen viel Schwefel auf, der beim Erkalten in grossen Prismen krystallisirt; auch Phosphor löst sich in heissem Styrol und krystallisirt beim Erkalten, Kautschuk schwillt beim Erhitzen darin auf, löst sich aber sehr wenig.

### Verwandlungen des Styrols.

1) Durch Sauerstoff. Styrol kann, nach Blyth und Hofmann, Monate lang mit Sauerstoff über Quecksilber in Berührung bleiben, ohne eine Volumverminderung desselben zu bewirken; nach Scharling nimmt es indessen bei langem Stehen an der Luft in schlecht verschlossenen Gefässen gegen 17,2 Proc. an Gewicht zu, und verwandelt sich dabei in eine unkrystallinische weiche Masse, die beim Eintauchen des Gefässes in kochendes Wasser schmilzt, und aus der Ammoniak eine geringe Menge einer Säure auszieht, deren durch Lösen in Alkohol gereinigtes Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd eine sich selbst im Dunkeln schwärzende Fällung giebt, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_3$  entsprechen soll. Der Rückstand vom Ausziehen mit Ammoniak löst sich in Aether, und aus dieser Lösung fällt Alkohol eine dem Metastyrol ähnliche Masse, während die Lösung beim Verdunsten ein angenehm riechendes Harz hinterlässt. Aus Perubalsam dargestelltes Styrol absorbirte in ähnlicher Weise nur gegen 4 Proc. Sauerstoff und wurde dadurch zum Theil in lange haarförmige der Benzoësäure sich ähnlich verhaltende Krystalle verwandelt, während sich kein Metastyrol bildete (Scharling).

2) Durch Chlor. Styrol absorbirt mit Begierde trockenes Chlorgas und verwandelt sich, wenn die Temperatur niedrig gehalten, directes Sonnenlicht vermieden und nicht zu rasch Chlorgas eingeleitet wird, ohne Entwicklung von Chlorwasserstoff vollständig in Styrolchlorür  $= \text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2$  (s. d. S. 387); bei weiterem Einleiten bilden sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Chlorsubstitutionsproducte, und lässt man Chlor im Sonnenlichte fortdauernd auf Styrol einwirken, so wird es nach mehreren Tagen in eine zähe Flüssigkeit verwandelt, die aber noch nicht das letzte Product der Reaction ist, da sie noch Chlorwasserstoff entwickelt, wenn mehr Chlor eingeleitet wird (Blyth und Hofmann).

Chlorwasserstoff und chlorsaures Kali verwandeln das Styrol in ähnliche Producte, wie überschüssiges Chlorgas (Blyth und Hofmann).

3) Durch Brom. Brom verwandelt bei tropfenweisem Zusatz und sorgfältiger Abkühlung, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, das Styrol in eine weisse, krystallinische Masse von Styrolbromür  $= \text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2$  (s. S. 387); dasselbe Product erhält man beim Uebergiessen von Styrol mit überschüssigem Brom unter Erhitzen zum Sie-

den und Entwicklung von Bromwasserstoff (Gerhardt und Cahours. Blyth und Hofmann).

4) Durch rauchende Schwefelsäure. Styrol wird beim Vermischen mit rauchender Schwefelsäure zähe und dunkel, Wasser scheidet dann ein bräunliches Harz ab, und die abfiltrirte Flüssigkeit liefert durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches nicht krystallisirbares Barytsalz, dessen Säure wahrscheinlich der Sulfobenzoesäure analog ist (Blyth und Hofmann).

5) Durch Salpetersäure. Styrol wird durch Salpetersäure je nach deren Concentration verschieden rasch in Harz und Nitrostyrol  $= C_{16}H_7NO_4$  (s. unten S. 388) verwandelt, während als weitere Zersetzungsproducte je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration der Säure Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure auftreten, deren Bildung wahrscheinlich die von Bittermandelöl vorangeht; die Bildung der Benzoësäure erfolgt dabei nach der Gleichung:  $C_{16}H_8 + 10O = C_{14}H_6O_4 + C_2O_4 + H_2O_2$ . Gewöhnliche Salpetersäure färbt das Styrol beim Sieden gelb, und erst nach fünf bis sechsmaligem Zurückgiessen des Ueberdestillirten wird es in eine zähe schwere Flüssigkeit, wahrscheinlich eine Lösung von Nitrostyrol in Styrol und Bittermandelöl, durch noch längeres Kochen aber in eine braune Nitrostyrol enthaltende Harzmasse verwandelt, während aus der wässerigen Flüssigkeit Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure auskrystallisiren (Blyth und Hofmann). Nach Simon bildet sich bei der Destillation von Styrol mit Salpetersäure ein Harz, Nitrostyrol, Benzoësäure und Blausäure, welche letztere aber von Blyth und Hofmann nicht beobachtet wurde. Wird Styrol tropfenweise zu rauchender Salpetersäure gesetzt, so löst es sich in der Säure unter starker Erhitzung, und selbst bei künstlicher Abkühlung unter Entwicklung von rothen Dämpfen zur tiefrothen Flüssigkeit auf, aus der Wasser ein weiches gelbes Harz, ein Gemenge von Nitrostyrol und Harz, abscheidet (Blyth und Hofmann).

6) Durch salpetrige Säure. Wird salpetrige Säure durch erhitztes Styrol geleitet, so entwickeln sich unter heftiger Reaction nach Nitrostyrol riechende Dämpfe und es entsteht eine eigenthümliche geruchlose krystallinische in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche Substanz; die Reaction ist jedenfalls sehr complicirt, und es entsteht nur sehr wenig Nitrostyrol (Blyth und Hofmann).

7) Durch Chromsäure. Styrol wird bei der Destillation mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erst verändert, wenn die Masse in der Retorte consistenter zu werden anfängt; es erfolgt dann eine Reaction und bei weiterer Destillation geht mit den Wasserdämpfen Benzoësäure über (Blyth und Hofmann). Eine hinreichend concentrirte Lösung von Chromsäure erstarrt mit Styrol augenblicklich zur festen fast schwarzen Masse, die mit Wasser verdünnt und gekocht, unter Reduction der Chromsäure, Benzoësäure sublimiren lässt (E. Kopp).

8) Durch Wärme. Styrol erleidet unter dem Einfluss höherer Temperatur eine moleculare Umwandlung zu festem Metastyrol (s. S. 389). Destillirt man Styrol, so geht dasselbe zum Theil bei  $145^{\circ},7C$ . als farblose Flüssigkeit über, bis plötzlich das Thermometer rasch steigt, und der Rückstand in eine dicke beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit verwandelt ist; war das zu dieser Destillation verwandte Styrol noch nicht für sich, sondern nur mit Wasser destillirt worden, so ist der da-



bei bleibende Rückstand grösser (zuweilen  $\frac{1}{3}$  des angewandten Styrols) als bei späteren Destillationen, wo sich seine Menge ungefähr gleich bleibt (Blyth und Hofmann. Simon). Dieselbe Umwandlung erleidet das Styrol vollständig im zugeschmolzenen Glasrohr bei  $200^{\circ}\text{C}$ . schon in  $\frac{1}{2}$  Stunde, bei  $100^{\circ}\text{C}$ . in zwei bis drei Tagen (Blyth und Hofmann). Auch bei gewöhnlicher Temperatur, besonders an der Luft, oder in der Sonne, findet diese Umwandlung des Styrols statt, obgleich dann erst in mehreren Wochen oder Monaten; in allen Fällen wird dieselbe verlangsamt, oder sogar ganz verhindert durch Beimengung von anderen Kohlenwasserstoffen, besonders Benzol, weshalb das aus Zimmtsäure erhaltene Styrol durch Erhitzen oft gar nicht erstarrt (Blyth und Hofmann).

#### Abkömmlinge des Styrols.

Die durch Einwirkung von Chlor, Brom und von Salpetersäure auf Styrol entstehenden Verbindungen zeigen, dass dasselbe grosse Analogie mit Benzol und ähnlichen Hydrüren von Alkoholradicalen besitzt, und man wird ohne Zweifel nach einer der bekannten Methoden aus dem Styrol einen einsäurigen Alkohol von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2$  erhalten, als dessen Radical die Gruppe  $\text{C}_{16}\text{H}_7$  zu betrachten ist, und der dem Styrylalkohol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , homolog sein wird.

#### Styrolbromür<sup>1)</sup>.

Bromstyrol, Storylbromür-Bromwasserstoff, Bromcinnamen, Cinnamenbromür. Product der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Styrol. Formel:  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2$ .

Setzt man Brom tropfenweise zu sorgfältig abgekühltem Styrol, so entwickelt sich kein Bromwasserstoff, und man erhält eine feste krystallinische Masse, die mit Weingeist gewaschen wird, bis sie weiss erscheint, dann in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und mit Wasser bis zur völligen Entfernung des Bromwasserstoffs gewaschen wird. Das Styrolbromür\*krystallisirt aus gesättigter Lösung in Alkohol oder Aether durch langsames Abkühlen in schönen rhomboidalen Platten, bei schneller Abkühlung in langen feinen Nadeln (E. Kopp); aus siedend gesättigter alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Erkalten als ein beim Schütteln erstarrendes Oel aus (Blyth und Hofmann); es schmilzt bei  $67^{\circ}\text{C}$ ., bleibt beim Abkühlen oft bis zu  $30^{\circ}\text{C}$ . flüssig und erstarrt dann bei der geringsten Berührung; es destillirt über  $230^{\circ}\text{C}$ . fast völlig ohne Zersetzung (E. Kopp). Styrolbromür löst sich nicht in Wasser, ertheilt ihm aber seinen Geruch und Geschmack, es ist sehr löslich in Alkohol und noch mehr in Aether. Styrolbromür wird durch Salpetersäure unter Abgabe des Broms in eine krystallinische Substanz, wie es scheint, Nitrobenzoësäure, verwandelt (E. Kopp); es bildet mit alkoholischem Kalihydrat Bromkalium und ein neues bromhaltiges Product, wie es scheint, Storylbromür (Kolbe) =  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Br}$ .

#### Styrolchlorür<sup>2)</sup>.

Chlorstyrol, Storylchlorür-Chlorwasserstoff, Cinnamenchlorür =  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2$ . Man leitet langsam trockenes Chlorgas in ab-

<sup>1)</sup> Blyth u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 297. — E. Kopp, Compt. rend. T. XXI, p. 1878. — Gerhardt u. Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 96. — <sup>2)</sup> Blyth u. Hofmann, a. a. O.

gekühltes Styrol, vor directem Sonnenlicht geschützt, bis sich Chlorwasserstoff zu entwickeln anfängt; bei weiterm Einleiten werden unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Chlorsubstitutionsproducte gebildet, weshalb die Verbindung schwer rein zu erhalten ist. Styrolchlorür ist eine dicke Flüssigkeit, die sich bei der Destillation unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Chlorstoryl,  $C_{16}H_7Cl$ , zerlegt; letztere Verbindung bildet sich in grösserer Menge bei mehrmaliger Destillation des Styrolchlorürs über Aetzkalk (Blyth und Hofmann); vollständig ist diese Zerlegung des Styrolchlorürs beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung nach der Gleichung:  $C_{16}H_8Cl_2 + KO = C_{16}H_7Cl + KCl + HO$  (Laurent<sup>1)</sup>, Kubel<sup>2)</sup>.

Das Chlorstoryl,  $C_{16}H_7Cl$ , ist ein angenehm riechendes Oel, das die Augen stark zu Thränen reizt, sich bei der Destillation unter starker Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt, aber mit Wasserdämpfen farblos überdestillirt werden kann. Mit wenig Wasser der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von blättrigen Krystallen von Benzoësäure (Kubel).

### Nitrostyrol<sup>3)</sup>.

Storylnitrür, Nitrocinnamen. Diese Verbindung,  $C_{16}H_7NO_4$ , entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Styrol (s. S. 386) neben einem harzartigen Körper und je nach der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung neben Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure (Blyth und Hofmann).

Die Darstellung des Nitrostyrols geschieht entweder durch Destillation von Styrol mit gewöhnlicher Salpetersäure unter öfterem Zurückgiessen des Ueberdestillirten, bis sich eine braune Harzmasse gebildet hat, die mit Wasser gewaschen und mit Wasser destillirt wird, wobei das Nitrostyrol mit den Wasserdämpfen übergeht. Oder man tröpfelt unter Abkühlung Styrol in rauchende Salpetersäure, so lange es sich darin unter Entwicklung rother Dämpfe löst, mischt die tiefrothe Lösung mit Wasser und wäscht und destillirt das gefällte gelbe weiche Harz mit Wasser; man erhält so etwas mehr Nitrostyrol als bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, aber immer viel weniger als dem angewandten Styrol entspricht. Das erhaltene Nitrostyrol wird durch Waschen mit Wasser, nochmalige Destillation mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt.

Nitrostyrol krystallisirt aus Alkohol in grossen schönen Krystallen des rhombischen Systemes:  $\infty P \infty . \infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . \bar{P} \infty$ , die durch Vorherrschen von  $\infty \bar{P} \infty$  tafelförmig erscheinen;  $\infty P : \infty P = 97^\circ$  (G. Rose). Es ist ausgezeichnet durch einen sehr heftigen Zimmtgeruch und süssen aber äusserst brennenden Geschmack; es erregt bei längerer Berührung mit der Haut schmerzhaftes Brennen und macht Blasen wie Senföl (Simon, Blyth und Hofmann). Destillirt man Nitrostyrol mit alkoholischer Kalilösung, so geht, nachdem der Alkohol überdestillirt ist, eine rothgelbe Flüssigkeit, wahrscheinlich eine dem Azobenzid analoge Verbindung über (Blyth und Hofmann). Nitrostyrol giebt durch Reduction

<sup>1)</sup> Nach Laurent (Compt. rend. de l'acad. T. XXII, p. 790) existirt noch eine Verbindung  $C_{16}H_8Cl_2$ , die er als Styrol betrachtete, worin 2 Aeq. Wasserstoff ausgetreten und 8 Aeq. Chlor eingetreten sind. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 238. — <sup>3)</sup> E. Simon (1838), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 265. — Blyth u. Hofmann, a. a. O.

mit Schwefelammonium wahrscheinlich eine Basis: Styrylin =  $C_{16}H_9N$  (s. S. 393), und diese durch Oxydation Verbindungen der Indigo-reihe, vielleicht Isatin (Blyth und Hofmann).

### Metastyrol.

Syn. Draconyl (Glénard und Boudault), Styroloxyd (E. Simon). Blyth und Hofmann leiteten aus der Zusammensetzung des Nitrometastyrols für das Metastyrol die Formel  $C_{14}H_7$  ab<sup>1)</sup>. Dieser daher mit Styrol polymere Kohlenwasserstoff findet sich im flüssigen Storax fertig gebildet und entsteht aus dem Styrol (s. d. Art. S. 386) durch eine moleculare Umlagerung, die dasselbe bei höherer Temperatur rasch, bei mittlerer Temperatur allmähig, und dann vielleicht erst unter dem Einflusse des Sonnenlichtes oder der Luft erleidet.

Metastyrol wurde zuerst (1839) von E. Simon<sup>2)</sup> bei der Destillation von Styrol erhalten, aber für verharztes Styrol gehalten; Glénard und Boudault<sup>3)</sup> erhielten es bei der Destillation des Productes der trockenen Destillation des Drachenblutes und bestimmten seine Zusammensetzung und Eigenschaften, während Blyth und Hofmann<sup>4)</sup> die Identität dieses sogenannten Draconyls mit dem aus flüssigem Storax erhaltenen Metastyrol nachwiesen, und Hempel<sup>5)</sup> auch das aus Zimmtsäure dargestellte Styrol in Metastyrol verwandelte.

Zur Darstellung von Metastyrol unterwirft man aus flüssigem Storax erhaltenes Styrol der Destillation; nachdem ein Theil desselben bei  $145,7^{\circ}C.$  überdestillirt ist, steigt das Thermometer sehr rasch und muss aus der Retorte entfernt werden, während eine zähe beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit zurückbleibt, deren Menge grösser ist, bis zu  $\frac{1}{3}$  des angewandten Styrols beträgt, wenn dieses vorher noch nicht für sich, sondern nur mit Wasser destillirt worden war, als bei späteren Destillationen, bei denen sie etwa gleich bleibt (Blyth und Hofmann). Aus Zimmtsäure dargestelltes Styrol lässt sich nur dann anwenden, wenn es vollkommen frei von anderen Kohlenwasserstoffen ist, da deren Gegenwart die Bildung von Metastyrol erschwert oder ganz verhindert (Hempel).

2) Oder man unterwirft den durch Rectification bis  $180^{\circ}C.$  gesonderten Theil des rohen Destillationsproductes des Drachenblutes der Destillation (vergl. d. Art. Styrol, S. 384), giesst den Rückstand, eine Lösung von Metastyrol in kleinen Mengen Styrol, in Alkohol und reinigt das als ein weiches terpentinartiges Harz gefällte Metastyrol durch Waschen mit Alkohol und Trocknen bei  $150^{\circ}C.$  (Glénard und Boudault).

Man erhält das Metastyrol auch durch Erhitzen von reinem Styrol im zugeschmolzenen Rohr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $200^{\circ}C.$ , oder 2 bis 3 Tage lang in kochendem Wasser, wo in beiden Fällen das Styrol vollständig in Metastyrol übergeht (Blyth und Hofmann). Behandelt man flüs-

<sup>1)</sup> In Gmelin's Handbuch der org. Chem. Bd. VI, S. 382, ist die Formel des Metastyrols zu  $C_{16}H_9$  angegeben, was nicht mit der Zusammensetzung des Nitrometastyrols übereinstimmt wenn nicht bei der Bildung derselben auch gleichzeitig Kohlensäure entsteht, was bis jetzt nicht nachgewiesen, aber doch möglich ist. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 265. — <sup>3)</sup> Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 509; Journ. de pharm. [3.] T. VI, p. 237; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 466. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 297; Pharm. Centralbl. 1845, S. 406. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 316; Pharm. Centralbl. 1847, S. 101.



sigen Storax nach der Methode von Gössmann zur Darstellung des Styracins (s. d. Art. S. 400); und wäscht den in Alkohol unlöslichen Rückstand mit Alkohol vollständig aus, so erhält man eine nach dem Trocknen brüchige schwarze Harzmasse, die bei der Destillation unter Zurücklassung einer porösen Kohle ein braunes an Styrol sehr reiches Destillat liefert; letzteres giebt bei der Destillation mit Wasser ein gelbliches lichtbrechendes Oel, von terpentinartigem Geruch, das beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zu einer durchsichtigen dicken Masse erstarrt, aus der Alkohol Metastyrol abscheidet; aus 500 Grm. flüssigen Storax wurden gegen 8 Grm. reines Metastyrol erhalten<sup>1)</sup>. Um das Metastyrol vollständig von anhängendem Styrol zu reinigen, wird es mit Aether gekocht, bis es in eine aufgequollene Masse verwandelt ist, der Aether abgegossen, der Rückstand im Wasserbade getrocknet, und der erhaltene poröse Schwamm zu feinem Pulver zerrieben, mit Alkohol ausgekocht und getrocknet (Blyth und Hofmann).

Metastyrol ist geruchlos und geschmacklos, aus farblosem Styrol dargestellt ebenso farblos, und besitzt unter den festen Körpern wohl die höchste lichtbrechende Kraft, 1,459 für den rothen Strahl<sup>2)</sup>; es ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, und lässt sich mit dem Messer schneiden, erweicht beim Erwärmen und lässt sich in lange gesponnenem Glase ähnliche Fäden ausziehen; specif. Gewicht = 1,054 bei 13°C. (Scharling). Metastyrol ist in Wasser und in Alkohol selbst in der Wärme unlöslich; es löst sich in siedendem Aether in geringer Menge, und bleibt dann bei freiwilligem Verdunsten der Lösung als dünne zusammenhängende Schicht zurück, die vom Glase abgelöst dem Eihäutchen sehr ähnlich ist, während der im Aether nicht gelöste Theil darin auf das 6- bis 8fache Volumen aufquillt; Terpentinöl löst nur Spuren von Metastyrol (Blyth und Hofmann). Metastyrol brennt mit russender Flamme, es wird durch starkes Erhitzen für sich oder durch Schmelzen mit Kalihydrat wieder in Styrol verwandelt, wobei nur Spuren eines Rückstandes bleiben, wenn das Metastyrol in einer kleinen Retorte vorsichtig erhitzt wird. Metastyrol wird von Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen damit aber unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt; Brom und Chlor wirken nur sehr langsam auf Metastyrol ein; gewöhnliche Salpetersäure greift es selbst beim Kochen nur wenig an, in rauchender Salpetersäure löst es sich dagegen beim Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe leicht auf, die Lösung enthielt durch Wasser fällbares Nitrometastyrol (s. unten), und bei Anwendung von überschüssiger Säure ein zweites kohlenstoffärmeres und stickstoffreicheres Product (Blyth und Hofmann).

#### Nitrometastyrol<sup>3)</sup>.

Nitrodraconyl<sup>4)</sup>. Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Metastyrol. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_{14}H_6NO_4$ .

Man löst Metastyrol unter Erwärmen in soviel rauchender Salpe-

<sup>1)</sup> Durch diesen von A. Kovalevsky in meinem Laboratorium angestellten Versuch ist die Gegenwart des Metastyrols im flüssigen Storax erwiesen, und zugleich der Weg angegeben, das Styrol und Metastyrol leicht darzustellen. Carius.

<sup>2)</sup> Scharling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 187.

<sup>3)</sup> Blyth u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 297.

<sup>4)</sup> Glénard u. Boudault, Journ. de pharm. [3.] T. VI, p. 257.

tersäure, dass eine Probe der Lösung beim Erkalten sich nicht mehr trübt, bei Anwendung von weniger Salpetersäure schlägt sich beim Erkalten ein Theil des Nitrometastyrols als schleimige Masse nieder, und das aus der Lösung durch Wasser Gefällte enthält noch Metastyrol, erkennbar daran, dass es sich nicht völlig in Schwefelsäure auflöst; bei Anwendung von zu viel Salpetersäure wird neben Nitrometastyrol ein kohlenstoffärmeres und stickstoffreicheres Product gebildet. Die Lösung wird mit Wasser gefällt, und der käsige zuweilen schwach gelbe Niederschlag zur Entfernung von etwa vorhandener Benzoëssäure erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Nitrometastyrol ist ein weisses oder gelbliches völlig amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in rauchender Salpetersäure und in Schwefelsäure, es verbrennt beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung und unter Verbreitung eines auffallenden Geruchs nach Bittermandelöl. Nitrometastyrol erleidet bei der Destillation mit Kalk eine sehr complicirte Reaction, es scheidet sich viel Kohle ab, und destillirt unter Ammoniakentwicklung ein braunes Anilin haltendes Oel über (Blyth und Hofmann). C.

Styroloxyd, syn. mit Metastyrol, s. S. 389.

Styron, syn. mit Styryloxydhydrat.

Styryl ist das einatomige Radical  $C_{18}H_9$ , welches im Styryloxyd, Styryloxydhydrat, Styrylchlorür u. m. a. Verbindungen enthalten ist; es ist noch nicht für sich dargestellt.

Styryläther, syn. Styryloxyd, S. 394.

Styrylamin<sup>1)</sup>. Eine sauerstofffreie Basis von Ramdohr durch Einwirkung von Styrylchlorür,  $C_{18}H_9Cl$  (s. d. S. 392), auf Ammoniak erhalten; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{18}H_{11}N$ ; ra-

tionelle Formel: 
$$\begin{array}{c} C_{18}H_9 \\ H \\ H \end{array} \Bigg\} N.$$

Man erhitzt Styrylchlorür mit Ammoniak in absolutem Alkohol gelöst in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Tage lang auf  $100^\circ C.$ , bei stärkerem Erhitzen explodiren die Röhren leicht; die Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle absetzen, wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, das rückständige chlorwasserstoffsäure Styrylamin aus Wasser umkrystallisirt und zwischen Fliesspapier ausgepresst. Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser wird durch Kali das freie Styrylamin als voluminöser Niederschlag abgeschieden, und durch Lösen in Aether und Verdunsten dieser Lösung in kleinen farblosen Krystallen erhalten.

Styrylamin schmilzt leicht zu einem gelben Oel, das schon bei  $100^\circ C.$  flüchtig ist, seine Dämpfe wie auch die wässrige Lösung reagiren alkalisch; es hat einen bittern ätzenden lange anhaltenden Geschmack, und löst sich leicht in Aether. Die wässrige Lösung des Styrylamins giebt folgende Reactionen: Salpetersaurer Baryt, Kalk und Magnesia in neutraler Lösung geben weisse Fällung; Eisenchlorid giebt

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Pharm. 1858, S. 113; Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1858, S. 446.

braunrothen bald ziemlich dichten Niederschlag; schwefelsaures Zinkoxyd: weisse, im überschüssigen Styrylamin unlösliche Fällung; schwefelsaures Kupferoxyd und Nickeloxydul: grünlichweisse in überschüssiger Base unlösliche Fällung; essigsaures Bleioxyd: weisser Niederschlag; Quecksilberchlorid: weiss voluminös; salpetersaures Silberoxyd giebt keine Reaction; Goldchlorid: sogleich gelbröthlich; Platinchlorid: eigelb; übermangansaures Kali: starker brauner Niederschlag; chromsaures Kali und Schwefelsäure: Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd; Schwefelcyankalium giebt nach einiger Zeit einen geringen krystallinischen Niederschlag; Tannin fällt die Basis sogleich völlig (Ramdohr).

Chlorwasserstoffsäures Styrylamin =  $C_{18}H_{11}N.HCl$ . Wird durch Auflösen von Styrylamin in Chlorwasserstoffsäure erhalten. Dieses Salz krystallisirt aus Wasser in schönen schneeweissen tesseralen Krystallen, die zu sternförmigen Massen vereinigt sind, es hat nach dem Pressen zwischen Fliesspapier einen ausgezeichneten Seidenglanz. In der wässerigen Lösung des Salzes bringt Platinchlorid sofort einen schön eigelben Niederschlag hervor, der in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, und nicht in Alkohol und Aether löslich ist; die Zusammensetzung dieses Niederschlages entspricht der Formel  $C_{18}H_{11}N.HCl.PtCl_2$ . Das Platindoppelsalz schmilzt beim Erwärmen leicht, schwärzt sich, entwickelt stark riechende Gase und scheidet bei weiterem Erhitzen viel Kohle ab (Ramdohr). C.

Styrylcarbaminsäure,  $NH.C_{18}H_9.C_2O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$ , wäre nach Schiff die Amidozimmtsäure, wenn man die ähnliche Amidobenzoösäure als Phenylcarbaminsäure  $NH.C_{12}H_5.C_2O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$  bezeichnet.

Styrylchlorür<sup>1)</sup>. Entsteht durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Styryloxydhydrat ( $C_{18}H_{10}O_2$  s. S. 395). Formel:  $C_{18}H_9Cl$ .

Man leitet trockenes Chlorwasserstoffgas über reines krystallisirtes Styryloxydhydrat, wobei dieses schmilzt und sich zwei Flüssigkeitsschichten bilden, man erwärmt nach beendiger Einwirkung einige Zeit im Wasserbade, wäscht die Masse mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron, darauf mit Wasser vollständig aus und trocknet über Chlorcalcium im Vacuum.

Styrylchlorür ist eine klare hellweingelbe ölarartige Flüssigkeit, die angenehm nach Zimmt- und Anis-Oel riecht, und anfangs milde und nicht unangenehm schmeckt, später anhaltendes Brennen im Schlunde macht; es ist schwerer als Wasser, löst sich schwer in kaltem leicht in heissem Alkohol, am leichtesten in Aether. Styrylchlorür erstarrt nicht bei  $-19^{\circ}C$ .; es destillirt selbst im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt, färbt sich beim Erhitzen dunkel, und lässt erst veilchenblaue später dunkelgrüne Tropfen überdestilliren; es brennt unter Abscheidung von viel Kohle mit starkleuchtender Flamme; auf einem Uhrschälchen der Luft ausgesetzt, wird es nach einiger Zeit dick und harzig.

Styrylchlorür wird durch kalte concentrirte Salpetersäure nicht

<sup>1)</sup> Ramdohr, Zeitschr. f. Pharm. 1858, S. 113.



angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure in eine gelbe bald dunkler werdende Masse verwandelt; es bildet beim Kochen mit Kalilauge Chlorkalium und Styryloxydhydrat und giebt in weingeistiger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber.

Wird Styrylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium erhitzt, so bildet sich eine röthliche Masse, die auf Zusatz von Wasser ein röthliches Oel abscheidet; letzteres bildet sich auch bei Behandlung von Styrylchlorür mit Cyansilber oder Cyanquecksilber neben Chlorsilber oder Quecksilberchlorid und ist wahrscheinlich Styrylcyanür (s. d. Art.). Das Oel liess sich nicht in reinem Zustande erhalten, sondern zersetzte sich bald unter Bildung einer harzähnlichen Masse. Durch Kochen des Oeles mit Kalilauge wird es unter Ammoniakentwicklung zersetzt; neutralisirt man, nachdem diese aufgehört hat mit Chlorwasserstoffsäure, so krystallisiren beim Abdampfen Chlorkalium und Chlorammonium und es scheidet sich ein flockiger nicht näher untersuchter Körper ab (Ramdohr).

Styrylchlorür bildet mit Aethyloxyd-Natron in weingeistiger Lösung Styryloxydäthyloxyd (s. d. Art. S. 394) nach der Gleichung:



Styrylchlorür Aethyloxyd-Natron

Styryl-Aethyloxyd;

die Reaction beginnt schon in der Kälte und beendigt sich bald bei gelindem Erwärmen (Ramdohr).

Vermischt man die weingeistige Lösung des Styrylchlorürs mit einer solchen von Schwefelkalium, so scheidet sich schon in der Kälte Chlorkalium ab, und es bildet sich Styrylsulfür, durch seinen unangenehmen Geruch wahrnehmbar, das sich unter der weingeistigen Lösung als schweres Oel abscheidet (Ramdohr). C.

**Styrylcyanür.** Diese Verbindung wurde von Ramdohr durch wechselseitige Zersetzung von Styryljodür (s. d. Art.) und Cyankalium erhalten. Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Cy}$ .

Die Bildung des Styrylcyanürs erfolgt erst, wenn Styryljodür und Cyankalium, in Alkohol gelöst, im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden. Beim Oeffnen des Glasrohrs tritt ein starker Cyangeruch auf, und beim Erkalten scheidet sich aus der weingeistigen Lösung eine ölartige Schicht ab; durch Vermischen mit Wasser entsteht eine emulsionsartige Flüssigkeit, die auf Zusatz von Chlornatrium ein gelbes Oel abscheidet, das mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wird. Styrylcyanür ist ein gelbes in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Oel, das schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, und weder für sich noch mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar ist. Es wird bei Behandlung mit Kalihydrat unter Ammoniakentwicklung verharzt, bildet aber nicht die der Zimmtsäure homologe Säure:  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . C.

**Styrylin.** Mit diesem Namen bezeichnete Chiozza die Basis, welche wahrscheinlich durch Reduction des Nitrostyrols (s. d. Art.) durch Schwefelammonium entsteht, und von der er annimmt, dass sie im Carbostryl,  $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{NO}_2$ , die Rolle übernimmt, wie das Anilin in dem Carbanil 2te Aufl. Bd. I, S. 1077); ihre Formel würde sein  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}$

oder  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{H}_2\text{N}$ .

C.

**Styryljodür.** Von Ramdohr durch Einwirkung von Jodphosphor auf Styryloxydhydrat (s. d. Art.) dargestellt. Formel:  $C_{18}H_9I$ . Styryloxydhydrat mit Jodphosphor gemischt schmilzt schon in der Kälte, und bildet beim Erwärmen zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die obere ölige das Styryljodür ist, welches mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium im Vacuum getrocknet wird. Styryljodür ist schwerer als Wasser, von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, weder für sich noch mit Wasserdämpfen destillirbar, und verhält sich dem Styrylchlorür (s. d. Art.) sehr ähnlich; beim Erhitzen mit weingeistiger Lösung von Cyankalium bildet es Chlorkalium und Styrylcyanür:  $C_{18}H_9I + KCy = C_{18}H_9Cy + KCl$ .  
C.

**Styryloxyd<sup>1)</sup>**, Styryläther, Zimmtäther. Product der Einwirkung von wasserfreier Borsäure auf Styryloxydhydrat (s. d. Art.). Formel:  $C_{18}H_9O$  (Ramdohr), oder richtiger:  $C_{36}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_{18}H_9 \\ C_{18}H_9 \end{matrix} \bigg\} O_2$ .

Man erhitzt ein Gemisch von Styryloxydhydrat und geschmolzener und gepulverter Borsäure im zugeschmolzenen Glasrohr oder Glaskolben fünf bis sechs Stunden lang im Wasserbade, und befreit dann die Masse durch Ausziehen mit verdünnter Sodalösung von der Borsäure, wäscht das ausgeschiedene Styryloxyd mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium im Vacuum; oder man zieht die Masse mit Aether aus, entwässert die Lösung des Styryloxyds über Chlorcalcium und destillirt den Aether ab.

Styryloxyd ist ein dickes hellgelbes Oel, von angenehmen eigenthümlichem Geruch nach Zimmtöl, der besonders beim Erwärmen deutlich wird; es ist schwerer als Wasser, bei  $-10^\circ C$ . noch flüssig und nur schwer unzersetzt destillirbar; im luftleeren Raum destillirt ein Theil farblos über, der Rückstand wird fest und zersetzt sich. Styryloxyd wird durch concentrirte Salpetersäure augenblicklich unter Gasentwicklung zerstört, Schwefelsäure färbt es roth, darauf dunkelbraun, und verharzt es; an der Luft nimmt es unter Bildung von Zimmtsäure deutlich saure Reaction an; chromsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure bilden Cinnamylwasserstoff,  $C_{18}H_8O_2$ .

Eine Doppelverbindung des Styryloxyds ist das

Styryl-Aethyloxyd. Formel:  $C_{18}H_9O \cdot C_4H_5O$  (Ramdohr) oder  $\begin{matrix} C_{18}H_9 \\ C_4H_5 \end{matrix} \bigg\} O_2$ . Dieser Doppeläther des Styryls und Aethyls entsteht durch Vermischen von Styrylchlorür (s. d. Art.) mit Aethyloxyd-Natron.

Man vermischt eine alkoholische Lösung von Styrylchlorür mit einer solchen verdünnten von Aethyloxyd-Natron, wo sogleich Einwirkung stattfindet, die sich bei gelindem Erwärmen bald vollendet; es scheidet sich Chlornatrium aus, und auf Zusatz von Wasser der Aether als schwere gelbe ölige Flüssigkeit, die mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet wird. — Styryloxyd-Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch nach den Blüten von *Dictamnus*; schwerer als Wasser und darin unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich; sein Siedepunkt liegt so hoch, dass

<sup>1)</sup> Ramdohr, Zeitschr. f. Pharm. 1858, S. 113.

er nicht mit dem Quecksilberthermometer bestimmbar ist, im Vacuum destillirt es bis gegen Ende farblos über (Ramdohr). C.

**Styryloxydhydrat.** Zimmtalkohol, Styraxalkohol, Styracon (Simon), Styron (Toel), Styracol. Dieser Alkohol entsteht aus dem zimmtsäuren Styryloxyd (s. d. Art. S. 398) durch Einwirkung von Kalihydrat; er wurde zuerst (1839) von E. Simon <sup>1)</sup> im unreinen Zustande, später von Toel <sup>2)</sup> rein dargestellt und näher untersucht; Strecker <sup>3)</sup> und Wolff <sup>4)</sup> stellten seine Zusammensetzung fest, und zeigten, dass er als Alkohol der Zimmtsäure zu betrachten sei <sup>5)</sup>. Formel:  $C_{16}H_{10}O_2 = C_{16}H_9O \cdot HO$  oder  $C_{16} \begin{matrix} H_9 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H_9 \\ H \end{matrix}} \right\} O_2$ .

Zur Darstellung des Styryloxydhydrats zerlegt man das zimmtsäure Styryl durch Destillation mit überschüssiger Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht (Wolff) oder Natronlauge von 1,5 specif. Gewicht (Ramdohr); verdünntere Lauge wirkt nicht ein, sondern lässt anfangs nur Wasser überdestilliren, während concentrirtere das Styryloxydhydrat im Augenblicke der Abscheidung in Zimmtsäure umzuwandeln scheint; die Kalilauge bleibt bei Anwendung von reinem zimmtsäuren Styryloxyd vollkommen farblos (Wolff).

Die Einwirkung beginnt erst bei höherer Temperatur und unter starkem Schäumen, so dass die Anwendung grosser Retorten und Mässigung des Feuers beim Beginn der Destillation nöthig wird; die Dämpfe des Styryloxydhydrates lösen Kautschuk auf, weshalb man zweckmässig Thierblase zum Lutiren des Apparates gebraucht. In dem Maasse als die Flüssigkeit concentrirter wird, scheidet sich krystallinisches zimmtsäures Kali aus, wodurch stossendes Kochen veranlasst wird, man muss daher das Salz entweder durch öfteren Zusatz von Wasser aufgelöst erhalten (Toel), oder durch öfteres Abwaschen des Retorteninhalts mit heissem Wasser entfernen, und das noch unzersetzte zimmtsäure Styryloxyd mit neuer Kalilauge destilliren (Wolff). Die Ausscheidung des zimmtsäuren Salzes macht die Destillation aus Glasretorten gefährlich, und daher ist die Anwendung von kupfernen Retorten vorzuziehen (Ramdohr).

Das meiste Styryloxydhydrat scheidet sich aus dem milchigen Destillate nach einigen Tagen in Krystallen, zuweilen bei höherer Lufttemperatur auch als ölige Schicht aus, die erst später bei niedriger Temperatur krystallisirt; das noch Gelöste krystallisirt nach dem Sättigen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlornatrium, zum Theil indess erst nach längerem Stehen, und dann in sehr schönen oft 1 Zoll langen Krystallen (Ramdohr). Zur Gewinnung des Styryloxydhydrates aus dem milchigen Destillate kann dieses auch sofort mit Aether geschüttelt, der in Wasser gelöste Aether durch Chlornatrium abgeschieden, der Aether verdampft und das Styryloxydhydrat durch Trocknen

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 265. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 1; Pharm. Centralbl. 1849, S. 806; Journ. de pharm. [8.] T. XVI, p. 89. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 10; ibid. Bd. XCIII, S. 870. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 297; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 448; Chemic. Gaz. 1850, p. 449.

<sup>5)</sup> Das Peruvin (s. d. Art.) ist nicht, wie E. Kopp meinte, identisch mit Styryloxydhydrat, sondern ist nach (Scharling) Benzalkohol, gemengt mit wechselnden Mengen Toluol, welches letztere durch eine weitere Zersetzung des Benzalkohols bei seiner Abscheidung aus dem Cinnamöln durch Kalihydrat entsteht (Kraut).



über Chlorcalcium und Destillation gereinigt werden (Wolff). — Oder man zerlegt das zimmtsäure Styryloxyd, anstatt durch Destillation mit wässriger, durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung, wobei die Anwendung von Glasretorten möglich ist; man kocht zimmtsäures Styryloxyd bis zur Lösung mit alkoholischer Kalilösung, filtrirt das beim Erkalten abgeschiedene zimmtsäure Kali ab, scheidet aus der Lösung durch Zusatz von Wasser das Styryloxydhydrat ab, und trennt es durch Destillation von etwa noch vorhandenem zimmtsäuren Styryloxyd (Wolff<sup>1)</sup>).

Reines Styryloxydhydrat bildet farblose lange dünne seidenglänzende Nadeln, es schmilzt bei 33°C. und erstarrt krystallinisch (Toel), bleibt aber oft lange Zeit flüssig und erstarrt selbst beim Abkühlen auf —10°C. nicht (Wolff), wohl aber sogleich beim Uebergiessen mit Chlornatriumlösung (Ramdohr); es sublimirt der Sommersonne ausgesetzt an den Wänden des Gefässes in grossen sehr deutlichen rhombischen Tafeln, die zum Theil zu 1 Zoll langen, am oberen Ende zugespitzten Aggregaten verwachsen sind (Ramdohr). Es riecht sehr angenehm nach Hyacinthen, löst sich ziemlich leicht in Wasser; die heiss gesättigte Lösung wird beim Erkalten milchig, beginnt dann nach einigen Stunden sich zu klären, indem sie sich mit feinen Krystallnadeln erfüllt, deren Bildung unter dem Mikroskop sehr schön beobachtet werden kann, indem sich die Oeltropfen auflösen scheinen, und an deren Stelle plötzlich ein Krystall tritt, der durch Anziehen anderer Oeltropfen wächst. Das Styryloxydhydrat siedet bei 250°C.

#### Verwandlungen des Styryloxydhydrats.

1) Durch Sauerstoff wird das Styryloxydhydrat unter denselben Umständen, unter denen Aethylalkohol in Aldehyd und in Essigsäure übergeht, in Zimmtaldehyd verwandelt:  $C_{18}H_{10}O_2 + O_2 = C_{18}H_8O_2 + 2H_2O$ . Uebergiesst man Platinschwarz mit in gelinder Wärme geschmolzenem Styryloxydhydrat, so geht dies in einigen Tagen fast ganz in Zimmtaldehyd über, dessen Geruch dann anstatt des von Styryloxydhydrat wahrnehmbar wird (Strecker).

Nach Scharling entwickelt Styryloxydhydrat im offenen Gefässe der Luft und dem Lichte ausgesetzt, Geruch nach Bittermandelöl und Lackmus röthende Dämpfe, bleibt aber selbst nach 1 $\frac{1}{3}$  Jahren grösstentheils unverändert.

2) Durch Chlorwasserstoff. Styryloxydhydrat schmilzt im Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas, und bildet zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere hellweingelbe Styrylchlorür (s. S. 392) ist:  $C_{18}H_{10}O_2 + HCl = C_{18}H_9Cl + 2H_2O$  (Ramdohr).

3) Durch Jodphosphor. Styryloxydhydrat schmilzt beim Zusammenmischen mit Jodphosphor, und bildet beim Erwärmen zwei

<sup>1)</sup> Simon stellte das von ihm Styracon genannte unreine Styryloxydhydrat dar durch Destillation des rohen mit Harz gemengten zimmtsäuren Styryloxydes, des Rückstandes von der Destillation des flüssigen Storax mit Sodalösung; E. Kopp (Institut. 1852, S. 182) verwandte dazu den von zimmtsäurem Styryloxyd durch Auskneten schon zum Theil befreiten Harzkuchen. So bereitetes Styracon zeigte von verschiedenen Darstellungen nicht constante Zusammensetzung, im Durchschnitt 79,6 Proc. Kohlenstoff, und 8,5 Proc. Wasserstoff; es siedete bei 220°C. (Simon), 280°C. (Scharling), 254°C. (Kopp), und schmolz bei 19°C. (Simon), 8°C. (Kopp).

Flüssigkeitsschichten, von denen die obere ölige Jodstyryl =  $C_{18}H_9I$  (s. d. Art.) ist (Ramdohr <sup>1)</sup>).

4) Chloracetyl bildet mit Styryloxydhydrat essigsaures Styryloxyd (s. d. S. 398) und Chlorwasserstoff (Ramdohr).

5) Durch Chlorbenzoyl. Krystallisirtes Styryloxydhydrat löst sich in Chlorbenzoyl leicht auf, die Flüssigkeit wird beim gelinden Erwärmen unter starker Reaction roth, blau und zuletzt dunkelgrün, und erstarrt nach dem Erkalten zu Krystallen von benzoësaurem Styryloxyd (s. d. S. 398) (Ramdohr).

6) Durch Schwefelsäure. Styryloxydhydrat giebt wie es scheint mit Schwefelsäure eine sogenannte gepaarte Verbindung; es färbt sich, mit rauchender Schwefelsäure übergossen, dunkel purpurfarben, gesteht zur klebrigen Masse, und giebt mit kohlenisaurem Baryt neutralisirt ein lösliches Barytsalz (Wolff).

7) Durch geschmolzene Borsäure. Wird Styryloxydhydrat mit feingepulverter geschmolzener Borsäure erwärmt, so schmilzt es, erhärtet aber bald wieder, und wird beim längeren Erwärmen des Gemisches im Wasserbade in Styryloxyd (s. d. S. 394) übergeführt (Ramdohr).

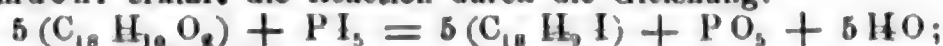
8) Durch Salpetersäure. Styryloxydhydrat löst sich beim Erhitzen in Salpetersäure, wird aber schwer angegriffen, es entwickelt sich dann viel salpetrige Säure, und man erhält ein Destillat, das reichlich Bittermandelöl enthält, und einen Rückstand von Benzoësaure. Wird die Bildung von salpetriger Säure durch Zusatz von Harnstoff vermieden, so erhält man weit weniger Bittermandelöl, und der Rückstand ist Nitrozimmtsäure (Wolff).

9) Durch Chromsäure. Styryloxydhydrat erwärmt sich beim Mischen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder direct mit Chromsäure stark; beim Erkalten des Gemisches scheidet sich Zimmtsäure auf der Oberfläche ab, die beim Kochen des Gemisches unter Bildung von Bittermandelöl weiter zersetzt wird (Wolff).

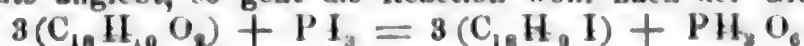
10) Durch Kalihydrat. Kocht man Styryloxydhydrat mit Kalilauge unter Zusatz von festem Kalihydrat, so färbt es sich allmählig gelb, roth und zuletzt braun, bleibt aber flüssig und mischt sich nicht mit der Kalilauge; dabei destillirt viel unzersetztes Styryloxydhydrat, und findet eine sehr geringe Wasserstoffentwicklung statt; der sich völlig in Wasser lösende Rückstand scheidet mit Säuren einen weissen durch Verdunsten seiner Lösung in Alkohol oder Aether als zähes Oel zurückbleibenden Körper ab, der wahrscheinlich ein weiteres Zersetzungsproduct von zuerst entstandener Zimmtsäure unter dem Einflusse des Kalihydrates ist (Wolff).

11) Durch Kalihydrat und Bleisuperoxyd. Erhitzt man ein Gemenge von Styryloxydhydrat mit concentrirter Kalilösung und Bleisuperoxyd, so wird die Masse fest, schmilzt dann bei weiterem Erwärmen wieder, das Bleisuperoxyd wird zu Bleioxyd oder selbst zu Metall

<sup>1)</sup> Ramdohr erklärt die Reaction durch die Gleichung:



da aber eine Verbindung  $PI_5$  nicht zu existiren scheint, und Ramdohr über ihre Darstellung Nichts angiebt, so geht die Reaction wohl nach der Gleichung:



vor sich, und es tritt nicht, wie Ramdohr angiebt, Phosphorsäure, sondern phosphorige Säure auf (Carius).

reducirt, es destillirt viel Bittermandelöl über, und der alkalische Rückstand enthält Zimmtsäure (Wolff).

12) Durch Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff. Nach Scharling bildet Styryloxydhydrat bei Behandlung mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff Salze, die den xanthogensauren darin ähnlich sind, dass sie mit Kupferoxydsalzen einen braunen nach einiger Zeit gelb werdenden, mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag geben. Zur Darstellung der Salze löst man Styryloxydhydrat (oder auch Styracin) in Steinöl, setzt Schwefelkohlenstoff und gepulvertes Kalihydrat zu, und reinigt die nach 12 Stunden ausgeschiedene Salzmasse durch Lösen in wenig Wasser. Die Salze werden durch Lösen in grossen Mengen Wasser zersetzt (Scharling).

13) Durch Essigsäure. Destillirt man Styryloxydhydrat mit Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure, so geht zuerst Essigsäure von angenehmen Beigeruch nach Früchten über, die Einwirkung wird aber bald so stark, dass die Destillation unterbrochen werden muss (Ramdohr). C.

**Styryloxydverbindungen.** Von den Verbindungen des Styryloxyds mit Säuren, den zusammengesetzten Styrylätthern sind die folgenden bekannt:

Benzoësaures Styryloxyd, Formel:  $C_{18}H_9O \cdot C_{14}H_5O_3$  oder  $\left. \begin{matrix} C_{18}H_9 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ . Wurde von Ramdohr durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Styryloxydhydrat dargestellt, wobei sich zugleich Chlorwasserstoff bildet:



Man löst krystallisirtes Styryloxydhydrat in Chlorbenzoyl auf; bei gelindem Erwärmen der farblosen Lösung färbt sich diese unter starker Reaction roth, blau und zuletzt dunkelgrün, und erstarrt beim Erkalten zu Krystallen des Aethers, die zur Entfernung des überschüssigen Chlorbenzoyls mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, dann wiederholt mit warmen Wasser gewaschen werden, wobei sie zu einer braunrothen Flüssigkeit schmelzen, die im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet wird, und beim Aufbewahren zu Krystallen erstarrt. Der Aether ist nicht flüchtig (Ramdohr).

Essigsäures Styryloxyd, Formel:  $C_{18}H_9O \cdot C_4H_3O_3$  oder  $\left. \begin{matrix} C_{18}H_9 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ . Dieser Aether wurde von Ramdohr durch Einwirkung von Chloracetyl auf Styryloxydhydrat erhalten; er entsteht hier neben Chlorwasserstoff ( $C_{18}H_{10}O_2 + C_4H_3O_2 \cdot Cl = C_{18}H_9O \cdot C_4H_3O_3 + HCl$ ) und ist eine unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

Cinnamylsaures Styryloxyd, Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin. Formel:  $C_{36}H_{16}O_4 = C_{18}H_9O \cdot C_{18}H_7O_3$  oder  $\left. \begin{matrix} C_{18}H_9 \\ C_{18}H_7O_2 \end{matrix} \right\} O_2$ . Diese Aetherart ist ein Hauptbestandtheil des flüssigen Storax (s. d. Art.), aus dem sie zuerst von Bonastre<sup>1)</sup> (1827) erhalten wurde; nach demselben findet sie sich auch im flüssigen Amber von *Liquidambar styraciflua* L., und nach Scharling<sup>2)</sup> in geringer Menge im Peru-

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. [2.] T. XIII, p. 149; ibid. [2.] T. XVII, p. 338.

<sup>2)</sup> Nach Scharling (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 68) sind Cinnamäin und Metacinnamäin nicht, wie E. Kopp angab, identisch mit Styracin, sondern



balsam; sie wurde zuerst von E. Simon<sup>1)</sup> näher untersucht, von Strecker<sup>2)</sup> ihre chemische Zusammensetzung und rationelle Formel festgestellt.

Zimmtsaurer Styryloxyd krystallisirt aus der weingeistigen Lösung des flüssigen Storax bei 5 bis 6 Monate langem Stehen bei 15 bis 18°C. aus; rein erhält man es durch Behandlung des flüssigen Storax mit kaltem Alkohol (Bonastre), oder 2tägige Behandlung mit kaltem Aether (Lépage<sup>3)</sup> und Reinigen des rückständigen zimmtsauren Styryloxyds durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Da der flüssige Storax neben Styracin noch Zimmtsäure und Styrol enthält, so verfährt man zu deren gleichzeitiger Gewinnung nach einer der folgenden Methoden:

1) Man destillirt den flüssigen Storax zur Gewinnung von Styrol (s. d. S. 384) mit Wasser, kocht den Rückstand wiederholt mit schwachen Lösungen von kohlen saurem Natron aus, giesst die Lösung von zimmtsaurem Natron ab, und erhält das Styracin aus der durch langsames Abkühlen auf 30° bis 40°C. schwammig gewordenen Masse durch Auspressen mit den Fingern als gelbbraune ölige klebrige Flüssigkeit, von der indessen noch ziemlich viel in der rückständigen beim Erkalten harten Harzmasse bleibt. Das Styracin wird in der Wärme durch Papier filtrirt, in 10 Gewichtstheilen Alkohol von 50°C. gelöst, und bei niederer Temperatur krystallisirt (E. Kopp<sup>4)</sup>). Oder man erhitzt das sich nach dem Kochen mit kohlen saurem Natron als ölige Schicht von dem festeren Harz trennende Styracin im Oelbade auf 180°C. und destillirt durch Einleiten von auf 180°C. erhitztem Wasserdampfe; das milchige nach Befreiung vom Wasser klare Destillat erstarrt bei längerem Stehen in offenen Gefässen zu schwach gefärbten Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol farblos erhalten werden (Scharling).

2) Man destillirt den flüssigen Storax mit einer Lösung von kohlen saurem Natron<sup>5)</sup> (s. S. 384), trocknet das rückständige, mit Wasser ausgewaschene harzhaltige Styracin, und befreit dieses von dem Harz durch Auflösen der Masse in 18 bis 20 Theilen kochendem Alkohol, Filtriren, Abdestilliren von  $\frac{2}{3}$  des Alkohols, Abpressen der flüssigen Harzmasse von dem beim Erkalten des Rückstandes ausgeschiedenen krystallinischen Styracin, Waschen desselben mit kaltem Alkohol, bis eine weisse nicht mehr klebrige Masse erhalten wird, die man durch Auflösen in 6 bis 8 Theilen Aether und Filtriren von einer kleinen Menge einer Natronverbindung befreit; nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade bleibt reines Styracin zurück (Simon).

Oder man macerirt das harzhaltige Styracin zuerst wiederholt mit kaltem Alkohol, wodurch der grösste Theil des Harzes entfernt wird, und reinigt das nur noch wenig gefärbt zurückbleibende Styracin durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether (Toel<sup>6)</sup>).

durch Eigenschaften und Zusammensetzung =  $C_{32}H_{14}O_4$ , davon verschieden; sie sind wahrscheinlich zimmtsaures Benzyloxyd =  $C_{14}H_7O \cdot C_{18}H_7O_3$ . Kraut hält dagegen den von Fremy als Metacinnamin beschriebenen Körper für Styracin (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 208). — <sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 265. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 10; ibid. Bd. LXXIV, S. 112. — <sup>3)</sup> Journ. de chim. médicale. T. XVIII, p. 726. — <sup>4)</sup> Instit. 1849, S. 182. — <sup>5)</sup> Durch Destillation mit Kalkhydrat oder Natronlauge würde auch das Styracin zerlegt werden. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 1.

Oder man befreit das durch Uebergiessen mit kaltem Alkohol nach 2 bis 3 Tagen krystallinisch erstarrende rohe Styracin durch Lösen in Alkohol und Fällung mit essigsauerm Bleioxyd vom Harz, und reinigt das Styracin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, zuletzt aus reinem Aether und Auspressen (F. Wolff <sup>1)</sup>).

3) Das zweckmässigste Verfahren der Gewinnung von Styracin scheint zu sein, dass man den flüssigen Storax mit 5 bis 6 Gewichtstheilen verdünnter Natronlauge macerirt oder bei höchstens 30°C. digerirt, bis das darin unlösliche Styracin weiss erscheint, die neben Harznatron das zimmtsäure Natron und Styrol enthaltende Lösung abfiltrirt, den Rückstand auswäscht, trocknet, in Alkohol mit wenig Aether löst, die Lösung, wenn sie noch gefärbt ist, mit etwas Thierkohle digerirt und filtrirt, wo das Styracin nach einiger Zeit herauskrystallisirt (Gössmann <sup>2)</sup>).

Nach Ramdohr lässt sich zum Umkrystallisiren des Styracins anstatt des Gemisches von Aether und Alkohol mit Vortheil käufliches sogenanntes Benzol anwenden.

Zimmtsäures Styryloxyd krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung beim Erkalten in farblosen biegsamen Nadeln (Scharling) oder haarförmigen Krystallen (Simon), oder büschelförmig vereinigten Prismen (Toel), scheidet sich aber aus concentrirter Lösung beim Erkalten als ölige Flüssigkeit aus, die oft lange Zeit flüssig bleibt (Scharling); weniger gut krystallisirt es aus Aether; die Lösung in Aetherweingeist bildet lange vor dem Krystallisiren zwei Schichten, wovon die obere hauptsächlich ätherhaltige wenig, die untere gewöhnlich schwach gelbe alkoholische Lösung fast alles Styracin enthält; diese wird nach einiger Zeit milchig trübe, und erstarrt bei Berührung mit spitzen Körpern zu einem Haufwerk von Krystallwarzen (Wolff); die Lösung in Benzol giebt durch Verdunsten schöne Krystalle (Ramdohr). Styracin schmilzt bei 44°C. <sup>3)</sup> (Toel, Scharling), bleibt nach dem Schmelzen lange Zeit flüssig und erstarrt erst bei Berührung mit spitzen Körpern zu concentrisch gruppirten Nadeln; specif. Gewicht bei 16°,5 C. = 1,085 (Scharling); das ganz reine ist geruchlos und geschmacklos, neutral und luftbeständig, nicht völlig rein wird es an der Luft braun. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt kriecht es an den Wänden des Gefässes in die Höhe, und ist für sich nicht, wohl aber in Wasserdampf von 180°C. unzersetzt destillirbar (Scharling). Styracin löst sich nicht in Wasser, in 21 Thln. kaltem, in 3 Thln. kochendem Alkohol von 0,825 specif. Gewicht, in 3 Thln. kaltem Aether, und fast in jedem Verhältniss in Benzol; Zusatz von Säuren vergrössert seine Löslichkeit in Alkohol, so dass die nach dem Erkalten trübe Lösung in 8 Thln. kochendem Alkohol auf Zusatz von Schwefelsäure, Eisessig oder Zimmtsäure klar wird (Simon).

### Verwandlungen des Styracins.

1) Durch Chlor. Styracin zergeht bei Einwirkung von Chlorgas unter schwacher Wärmeentwicklung zur zähen dickflüssigen Masse;

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 297. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 376. — <sup>3)</sup> Lepage u. E. Kopp geben den Schmelzpunkt zu 38°C., E. Simon zu 50°C. an.

wird die Einwirkung durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt, so entsteht Chlorstyracin =  $C_{36}H_{12}Cl_4O_4$  (Toel. E. Kopp. Strecker).

Zur Reindarstellung des Chlorstyracins wird das Product der Einwirkung von Chlorgas auf Styracin durch öfteres Auflösen in heissem Alkohol von Chlorwasserstoff und Chlor befreit, und über Schwefelsäure getrocknet. — Reines Chlorstyracin ist eine gelbe zähe klebende amorphe Masse, von kratzend scharfem Geschmack und dem Copaivabalsam ähnlichen Geruch; es ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und in Aether, daraus sich beim Erkalten amorph abscheidend (Toel). — Chlorstyracin in alkoholischer Lösung giebt beim Vermischen mit alkoholischer Kalilösung nach einiger Zeit eine Krystallmasse von Chlorkalium und chlorcinnamylsaurem Kali =  $KO \cdot C_{18}H_8ClO_3$ , und ein chlorhaltiges Oel, das im Alkohol gelöst bleibt und durch vorsichtiges Verdunsten eines Theils des Alkohols und Füllen mit Wasser als braunes Oel erhalten wird; dieses geht bei der Destillation mit Wasser ziemlich farblos über, bräunt sich aber an der Luft sehr rasch wieder, hat einen eigenthümlichen Geruch und scharfen, brennenden Geschmack, ist ziemlich löslich in Wasser, und brennt mit grüngesäumter Flamme. Dieses Oel ist, nach Toel, vielleicht identisch mit dem von Stenhouse durch Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhaltenen chlorhaltigen Oel, und wahrscheinlich ein Chlorsubstitutionsproduct des Styryloxydhydrates (Toel<sup>1)</sup>).

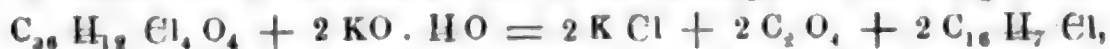
2) Durch concentrirte Schwefelsäure wird Styracin in Zimmtsäure und eine braune in wässrigen Salzlösungen unlösliche, in Wasser lösliche Substanz verwandelt (E. Kopp); durch heisse Schwefelsäure wird es verkohlt (Lépage).

3) Durch Salpetersäure. Wird das Styracin mit Salpetersäure destillirt, so finden sich im Destillate Bittermandelöl und Blausäure, im Rückstande Benzoësäure und Nitrobenzoësäure (E. Kopp), Pikrinsäure und Harz (Simon).

4) Durch Chromsäure. Styracin wird durch Destillation mit Chromsäure in Bittermandelöl, Benzoësäure und Harz verwandelt (E. Kopp); bei der Destillation mit zweifach-chromsaurem Kali liefert es Bittermandelöl (Simon), ebenso bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure (Toel).

5) Durch ätzende Alkalien wird Styracin in Zimmtsäure und Styryloxydhydrat zerlegt:  $C_{36}H_{16}O_4 + KO \cdot HO = KO \cdot C_{18}H_7O_3 + C_{18}H_{10}O_2$  (Toel, Wolff); nach E. Kopp bildet es bei Berührung mit ätzenden Alkalien eine feste körnige Masse, die bei der Destillation Styryloxydhydrat überdestilliren lässt, während zimmtsäures Natron zurückbleibt. Diese Zerlegung findet sogleich statt bei Anwendung alkoholischer Kalilauge, und bei der Destillation mit wässriger Natronlauge von 1,20 specif. Gewicht, mit verdünnterer destillirt erst nur Wasser über, bis grössere Concentration erreicht ist. — Beim Erhitzen mit

<sup>1)</sup> Da sich bei der Entstehung dieses Körpers Chlorkalium bildet, so ist er wohl sicher kein Substitutionsproduct des Styrylalkohols, dagegen wird er wahrscheinlich mit dem Product von Stenhouse identisch sein; die Entstehung dieses Körpers in beiden Fällen würde sich aber durch die folgende Gleichung erklären:



wonach der Körper Chlorstyrol wäre, was indess erst noch der experimentellen Bestätigung bedarf (Carius).



Kalihydrat wird Styracin unter Wasserstoffentwicklung in zimmtsäures Kali verwandelt (Fremy). C.

**Styrylsulfür.** Von Ramdohr <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Styrylchlorür (s. d. S. 393) auf Schwefelkalium in alkoholischer Lösung erhalten. Formel:  $C_{18}H_9S$  oder  $\begin{matrix} C_{18}H_9 \\ C_{18}H_9 \end{matrix} \left\{ S_2 \right.$ .

Man erhitzt Styrylchlorür mit Schwefelkalium beide in weingeistiger Lösung und im Aequivalentverhältniss einige Zeit, fällt die Lösung mit Wasser, trennt das schwere Oel mit Hülfe des Scheidetrichters, und trocknet es über Chlorcalcium im Vacuum. — Styrylsulfür ist ein gelbes, nicht destillirbares Oel, schwerer als Wasser; es riecht unangenehm den Schwefelverbindungen anderer Alkoholradicale ähnlich. C.

**Subalkaloide, Unterbasen** hat man verschiedene krystallisirbare organische Substanzen genannt, die mit Säuren bestimmte salzartige Verbindungen bilden, ohne für sich alkalisch zu reagiren, und ohne die saure Reaction der Säure aufzuheben, so z. B. Salicin, Santonin, Piperin und andere.

**Suberamid, Suberylamid, Suberinamid.** Beim Behandeln von korksaurem Aethyloxyd mit trockenem Ammoniakgas bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich Suberamid  $= C_{16}H_{12}O_4 \cdot H_4N_2$ .

Das Suberanilid (2te Aufl. Bd. I, S. 1092) ist das secundäre Amid dieser Reihe,  $(C_{16}H_{12}O_4)(C_{12}H_5)_2 \cdot H_2N_2$ .

**Suberaminsäure.** Diese Aminsäure,  $C_{16}H_{10}O_4 \cdot \begin{matrix} H_2 \\ H \end{matrix} \left\{ O_2 \cdot N \right.$ , ist noch nicht bekannt, die Suberanilsäure,  $(C_{16}H_{12}O_4) \cdot (C_{12}H_5) \cdot \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left\{ O_2 N \right.$ , enthält Phenyl.

**Suberin, syn. Korkstoff,** s. d. Art. Bd. IV, S. 589.

**Suberinamid** s. Suberamid.

**Suberinharz, syn. Korkwachs** oder Cerin von Chevreul (s. d. Art.).

**Suberinsäure, syn. Korksäure.**

**Suberon, Suberylwasserstoff** von Boussingault. Das Zersetzungsproduct des korksauren Kalkes ist  $C_{16}H_{14}O_2$ ; s. unter Korksaure Salze, Zersetzungsproducte. Bd. IV, S. 587.

**Suberyl, das zweiatomige Radical**  $C_{16}H_{12}O_4$  der zweibasischen Korksäure oder Suberylsäure, deren rationelle Formel dann  $= C_{16}H_{12} \begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix} \left\{ O_4 \right.$  ist.

Boussingault bezeichnet die Verbindung  $C_{16}H_{12}O_2$  als Suberyl, danach nannte er dann das Suberon,  $C_{16}H_{12}O_2H_2$ , Suberylwasserstoff.

<sup>1)</sup> Ramdohr, Zeitschr. f. Pharm. 1858, S. 113.

Suberylamid s. Suberamid.

Suberylsäure, syn. Korksäure.

Suberylwasserstoff, syn. Suberon.

Sublimat. Das Sublimat heisst ein durch Verflüchtigung „Sublimation“ (s. d. Art.) als starrer Körper erhaltenes Product; als der Sublimat wird speciell Aetzsublimat, *Sublimatus corrosivus*, das Quecksilberchlorid bezeichnet.

Sublimation, Sublimiren, von *sublimis*, hoch. Man bezeichnet mit diesem Ausdruck eine Operation, welche die räumliche Trennung ungleich flüchtiger Körper durch Einwirkung der Wärme zum Zweck hat, wobei aber die sich erzeugenden Dämpfe in dem höheren und kälter gehaltenen Theile des Apparats sich nicht in Tropfen verdichten, wie bei der Destillation, sondern in fester Form anlegen. Sehr flüchtige Körper und solche, bei denen zugleich eine Flüssigkeit mit übergeht, sublimirt man aus Retorten, die mit Vorlage versehen sind. Die Retorte wird in das Sandbad gelegt und hoch mit Sand umschüttet. Der Hals muss weit sein, damit er sich durch das entstehende Sublimat nicht verstopfe, und genau in den Hals der Vorlage passen. Letztere wird während der Operation kühl gehalten. Bei minder flüchtigen Substanzen ist das Lutiren der Fugen nicht nöthig, sonst verstreicht man sie mit einem passenden Kitt und gestattet nur durch eine zwischen gelegte Röhre der in dem Apparat durch die Wärme sich ausdehnenden Luft den Ausgang, wonach dann auch die Röhre verschlossen wird.

Weniger flüchtige Körper, die keine Feuchtigkeit entwickeln, sublimirt man aus Kolben oder gewöhnlichen Medicingläsern auf dem Sandbade. Die Hitze wird vorsichtig gesteigert und von dem bis an den Hals des Kolbens reichenden Sande, so wie die Sublimation fortschreitet, ein Theil weggenommen, damit sich das Sublimat anlegen kann. Uebrigens bedient man sich zu besonderen Zwecken auch eigener Sublimirapparate, z. B. zur Darstellung der Benzoësäure, des Calomels, der Schwefelblumen etc., welche bei den betreffenden Artikeln näher beschrieben sind.

Wp.

Sublimiren s. Sublimation.

Suboxyde s. unter Oxyde.

Subresina, Unterharz, Halbharz, *Sousrésines* (von Bonastre s. unter Harze Bd. III, S. 818).

Subrubrin hatte O. Shaughnessy<sup>1)</sup> einen schwach röthlichen von ihm für eigenthümlich gehaltenen Körper genannt, den er aus dem filtrirten Blutserum erhielt, indem er dieses mit Alkohol mischte, filtrirte und das trübe Filtrat erhitzte; beim Erkalten scheidet sich dann ein fleischfarbiger Niederschlag ab, der nach dem Trocknen pulvrig und rothbraun ist, sich in heissem wässerigen Alkohol löst, beim Erkalten sich abscheidet, bei Zusatz von etwas Salpetersäure sich aber wieder löst. Brett und Bind<sup>2)</sup> behaupten, dass das Subrubrin kein eigenthüm-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 265. — <sup>2)</sup> London. Med. Gaz. Aug. 1835.

licher Körper sei, es fehlen jedenfalls alle Beweise für die Eigenthümlichkeit.

**Substitution, Substitutionstheorie.** — Die Mehrzahl der chemischen Zersetzungen geschieht in der Weise, dass die Verbindung, auf welche eine andere Substanz einwirkt, einen ihrer Bestandtheile gegen diesen zweiten Körper oder gegen einen Bestandtheil desselben austauscht. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der durch solche Substitutionsprocesse oder, wie man ehemals sich ausdrückte, durch einfache und doppelte Wahlverwandtschaft (s. d. Art. *Verwandtschaft*) entstandenen Producte sind gewöhnlich wesentlich verschieden von den Eigenschaften der ursprünglichen Verbindungen, aus denen sie hervorgehen, welche Wahrnehmung der Ansicht bedeutend Vorschub leistete, dass die Eigenschaften einer Verbindung durchaus und allein abhängig seien von der Natur der constituirenden elementaren Bestandtheile.

Mitscherlich's Entdeckung des Isomorphismus erwies zuerst an einer Reihe von Beispielen, dass eine der physikalischen Eigenschaften, die Krystallform, bei chemischen Verbindungen unverändert bleibt, nachdem darin einer der näheren Bestandtheile durch eine andere Substanz ersetzt ist. Bei den isomorphen Körpern sind es aber stets chemisch ähnliche Stoffe, welche sich vertreten; dass auch chemisch unähnliche Körper einander so substituiren, dass nicht nur eine Anzahl physikalischer Eigenschaften, sondern auch der gesammte chemische Charakter bis zu einem gewissen Grade erhalten bleibt, würde noch jetzt kaum ein Chemiker für wahrscheinlich halten, wenn nicht zahlreiche That- sachen, deren Reihe Dumas im Jahre 1838 mit der Entdeckung der Chloressigsäure eröffnete, den Beweis dafür geliefert hätten. Diese Substitutionen betreffen sämmtlich den Wasserstoff in organischen Radica- len. Nicht nur heterogene einfache Körper, wie Chlor, Brom, Jod, Stickstoff können diesen Wasserstoff Atom für Atom substituiren, son- dern auch zusammengesetzte Stoffe oft von sehr complexer Be- schaffenheit sind fähig, denselben stellvertretend zu ersetzen. Zu letz- teren gehören die Untersalpetersäure,  $\text{NO}_3$ , das Amid,  $\text{H}_2\text{N}$ , das Oxyl,  $\text{HO}_2$ , die Alkohol- und Säureradicale, wie Aethyl und Acetoxyl, und selbst die durch gleiche Substituierung aus diesen hervorgegangenen secundären Radicale, z. B. Oxyäthyl, Amidonacetoxyl. Auf diese Weise entstehen:

aus der Essigsäure . . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3$

die Monochloressigsäure . . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_3$

die Bichloressigsäure . . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_3$

die Trichloressigsäure . . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \text{Cl}_3 \text{O}_3$

aus der Phenylsäure . . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}$

die Monochlorphenylsäure . . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$

bis zur Pentachlorphenylsäure . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \text{Cl}_5 \text{O}$

ferner die Nitrophenylsäure . . . . .  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$



die Dinitrophenylsäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \right\} \text{O}$
die Trinitrophenylsäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{array} \right\} \text{O}$
die Dinitrochlorphenylsäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{Cl} \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \right\} \text{O}$
die Diazonitrochlorphenylsäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \end{array} \right\} \text{O}$
aus der Benzoëssäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_3$
die Amidobenzoëssäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{H}_2 \text{N} \end{array} \right\} \text{O}_3$
die Oxybenzoëssäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \text{O}_3$
die Cinnamylsäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{C}_4 \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_3$
die Anissäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_3$
die Hippursäure . . . . .	$\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{C}_4 \text{H}_4 \text{NO}_2 \end{array} \right\} \text{O}_3$

Derartige merkwürdige Substitutionen wiederholen sich in den verschiedenartigsten Verbindungen, welche organische wasserstoffhaltige Radicale enthalten. Selbst in den organischen Ammoniakbasen sind Wasserstoffatome oft bis zu einem gewissen Grade durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure ersetzbar, ohne dass der basische Charakter der primären Verbindung verloren geht. So haben die von Anilin  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$  derivirenden Abkömmlinge, das Bromanilin  $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_6 \\ \text{Br} \end{array} \right\} \text{N}$  und Nitroanilin  $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_6 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ , noch deutlich basische Eigenschaften.

Die von Dumas zuerst an der Chloressigsäure gemachte Wahrnehmung, dass Chlor den Wasserstoff in organischen Verbindungen ohne erhebliche Aenderung ihrer chemischen Eigenschaften substituiren kann, musste bei dem damaligen Stande der Wissenschaft eine Reformirung der Ansichten über den Einfluss, welchen die chemische Natur der elementaren Bestandtheile einer Verbindung auf den chemischen Charakter derselben ausübt, nothwendig zur Folge haben. Sie führte sofort zur Begründung der älteren Substitutions- und Typentheorie, welche Dumas und Laurent der damals fast allgemein herrschenden Radicaltheorie gegenüberstellten.

Folgen wir der historischen Entwicklung beider Theorien, die sich fortan einander ergänzen und allmähig in einander verwachsen. Nach der älteren Radicaltheorie, die mit der elektrochemischen Theorie Hand in Hand geht, bestehen die organischen wie die unorganischen Verbindungen aus je zwei näheren Bestandtheilen, von denen man sich vorstellte, dass die chemische Affinität, welche sie zu einander besitzen, auf verschiedenen elektropolaren Eigenschaften beruhe. Der Unterschied zwischen unorganischen und organischen Ver-

bindungen ist einfach der, dass in jenen die näheren Bestandtheile, die Radicale, elementare in diesen zusammengesetzte Körper sind. Wie der positive Wasserstoff und der negative Sauerstoff in Folge dieser elektrochemischen Verschiedenheit sich mit einander chemisch vereinigen, eben so nahm man vom Aether an, dass darin das Aethyl dem Wasserstoff ähnliche polare elektrochemische Eigenschaften habe. Im gleichen Sinne verglich man die Essigsäure mit der Schwefelsäure, das Chloräthyl mit dem Chlorwasserstoff, den Salpeteräther mit den unorganischen salpetrigsauren Salzen u. s. f. — Bei der Entstehung der zusammengesetzten Radicale dachte man sich gleiche Kräfte in den constituirenden Elementen thätig, obschon man nicht im Stande war, anzugeben oder auch nur aus Analogien zu schliessen, ob im Aethyl die vier Atome Kohlenstoff oder die fünf Atome Wasserstoff den elektropositiven resp. negativen Bestandtheil bilden. Dieser Auffassung zu Folge galten die organischen Radicale als unveränderliche Atomgruppen, deren chemische Eigenschaften man sich von der Natur und Anzahl der sie constituirenden Elemente durchaus abhängig vorstellte.

Im geraden Gegensatze zu dieser Vorstellungsweise kommt es nach der Substitutions- resp. Typentheorie, welche ursprünglich gar keine Radicale statuirt, nicht sowohl auf die Natur der Bestandtheile einer Verbindung als auf die Lagerung derselben an, und die chemische Verbindung selbst ist nicht ein durch polare Gegensätze gebildetes Individuum, sondern sie wird als gegebenes aus verschiedenen Theilen bestehendes Ganze aufgefasst, dessen Theile, die elementaren Atome, gleich den Bausteinen eines Bauwerks, zu einem Ganzen zusammengefügt sind, und wie diese Stück für Stück durch andere heterogene Theile von gleicher Grösse substituirt werden können.

Nachdem bis dahin diejenigen Verbindungen systematisch zusammengestellt waren, welche ein gemeinsames Radical enthalten, so musste jetzt, wo man die Existenz organischer Radicale ganz hinwegleugnete, nothwendig ein neues Classificationsprincip aufgefunden werden. Eine derartige neue freilich sehr ephemere Classification versuchte Dumas, indem er, ähnlich wie die beschreibenden Naturwissenschaften verfahren, die chemischen Verbindungen nach Gattungen und Arten zusammenlegte und unterschied. Einer Gattung oder Familie, oder, wie Dumas sie nannte, einer Type, gehören alle diejenigen Körper an, welche dieselbe Zahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise verbunden enthalten. Wenn die Glieder einer solchen Gattung mit denselben chemischen Haupteigenschaften begabt sind, so gehören sie zu demselben chemischen Typus; sind aber ihre Haupteigenschaften verschieden, so zählen sie nur zu ein und demselben mechanischen oder Molekular-Typus.

Von den Verbindungen:

Essigsäure . . .	$C_4H_4O_4$
Chloressigsäure .	$C_4(H_3Cl)O_4$
Alkohol . . . .	$C_4H_6O_2$
Mercaptan . . .	$C_4H_6S_2$

welche die gleiche Anzahl äquivalenter Elemente und, wie angenommen wurde, auf dieselbe Weise verbunden enthalten, gehört das erste Paar einem anderen chemischen Typus an als das zweite Paar, weil die Essigsäure nur mit der Chloressigsäure, der Alkohol nur mit dem Mercaptan, nicht aber beide Paare unter sich, gleiche Grundeigen-

schaften besitzen. Alle vier aber zählen zu einem Molekulentypus. Hiernach heisst diese Theorie die Typentheorie, sie ist nachher zur Unterscheidung von der späteren Gerhardt'schen, auf andere Principien basirten gleichnamigen Theorie die ältere Typentheorie genannt.

Dieselbe gehört bereits der Geschichte an. Hat sie auch durch die Widersprüche, welche dagegen erhoben wurden, indirect grossen Nutzen gehabt, insofern aus dem dadurch veranlassten Streit unsere Vorstellungen geläuterter hervorgegangen sind, und man neue Anschauungen gewonnen hat, so liegt in ihr an und für sich doch eher ein Rückschritt als ein Fortschritt der Wissenschaft. Sie lässt die heute noch räthselhafte Erfahrung, dass Chlor und Wasserstoff, überhaupt ganz heterogene Stoffe einander substituiren, eben so unerklärt, als die damalige Radicaltheorie. Um die Erklärung dieser Thatsache zu umgehen, bedurfte es überhaupt keiner neuen Theorie; es hätte dazu genügt, zu erklären, dass man auf Grund der gesammelten Thatsachen die organischen Radicale nicht mehr wie sonst als unveränderliche Atomgruppen ansehen dürfe und dass die Frage nach der Rolle, welche die elementaren Bestandtheile eines Radicals in diesem Atomcomplex spielen, als eine offene zu betrachten sei.

Gegen die Typentheorie in ihrer ursprünglichen Fassung wurde auch sofort eingewandt, dass wenn es nicht auf die chemische Natur, sondern nur auf die Lagerung der Elemente in einer Verbindung ankomme, eine Substanz vom Typus der Essigsäure aus dieser durch eine Reihe von Substitutionsprocessen sich werde erzeugen lassen, welche an Stelle der je vier Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome eben so viele Chloratome enthalte, welche also aus zwölf Atomen Chlor bestehe. In Folge hiervon wurde alsbald die Substitutionstheorie durch den Satz modificirt, dass nur Wasserstoff und Sauerstoff, nicht aber zugleich der Kohlenstoff durch Chlor und ähnliche Elemente substituierbar seien.

Eine grosse Schwäche der Typentheorie liegt noch darin, dass man nicht genau anzugeben vermochte, worin die Haupteigenschaften einer Verbindung bestehen, und dass die Frage, woran man erkenne, ob zwei Körper die constituirenden Elemente auf gleiche Weise verbunden enthalten, gerade von der Typentheorie, welche nur nach den entfernten Elementen, nicht aber, wie die Radicaltheorie, nach den zusammengesetzten näheren Bestandtheilen der organischen Verbindungen fragte, am wenigsten zu beantworten war.

Eben darin liegt der von der Typentheorie gemachte Rückschritt, dass sie die von der Radicaltheorie angebahnte Frage nach den näheren Bestandtheilen der organischen Verbindungen als unwichtig bei Seite schob, eine Frage, deren Lösung immer eine der Hauptaufgaben der Chemie bleibt.

Als Melsens im Jahre 1842 die für die Entwicklung der theoretischen Chemie höchst folgenreiche Entdeckung machte, dass in der Trichloressigsäure die drei Chloratome durch drei Atome Wasserstoff eben so leicht und vollständig unter Rückbildung von Essigsäure sich wieder substituiren lassen, als diese durch Chlor zu Chloressigsäure wird, musste Berzelius, welcher die Typentheorie am hartnäckigsten bekämpfte, zwar anerkennen, was er bis dahin in Frage gestellt hatte, dass die Essigsäure und Chloressigsäure analoge chemische Constitution haben, aber an der Lehre der Unveränderlichkeit der organischen Radicale fest-



haltend, leugnete er nunmehr überhaupt die Existenz des Acetylradicals auch in der Essigsäure, und übertrug auf diese dieselbe Hypothese, welche er zuvor schon über die Constitution der Chloressigsäure aufgestellt hatte. Berzelius betrachtete nämlich die Chloressigsäure nach Analogie der damals und noch lange nachher sogenannten gepaarten Unterschwefelsäuren als eine gepaarte Oxalsäure, deren Paarling der Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_2$  sei, und hielt nun auch die Essigsäure für eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure. Die gleiche Betrachtungsweise wandte er auf die bald nachher entdeckten zahlreichen Substitutionsproducte der einfachen und zusammengesetzten Aetherarten an.

Hierdurch erfuhr zwar die Theorie der gepaarten Säuren, nach welcher die Unterschwefelsäure, die einbasische Oxalsäure und andere unorganische Säuren sich mit gewissen Atomgruppen verbinden, ohne dass dadurch ihre Sättigungscapazität eine Aenderung erleidet, eine beträchtliche Erweiterung, allein man erkannte bald, dass man mit dieser Auffassung bezüglich der Constitution der Essigsäure und Chloressigsäure wie der vielen ähnlichen Verbindungen aus dem ursprünglichen Dilemma nicht herauskomme, da in allen diesen Fällen die Paarlinge, bei denen man, im Gegensatze zu den für unveränderlich gehaltenen Radicalen, Substitutionen des Wasserstoffs gegen Chlor für zulässig hielt, selbst nichts als wirkliche Radicale sind. Ausserdem führte die Anwendung der Paarlingstheorie auf die Substitutionsproducte der Aetherarten zu so harten Consequenzen, dass diese Theorie sich dadurch bald als ganz unhaltbar erwies.

Man kehrte deshalb wieder zur Radicaltheorie zurück. Kolbe<sup>1)</sup> erklärte zuerst (im Jahre 1850), es sei den Thatfachen Rechnung zu tragen, welche durchaus nicht länger gestatteten, die organischen Radicale als unveränderliche Atomgruppen zu betrachten, man müsse im Gegensatz zu der früheren Vorstellung annehmen, dass die Haloide, die Untersalpetersäure u. a. m. einzelne Wasserstoffatome in den Radicalen wirklich ersetzen, ohne dass dadurch diese Atomgruppen auseinanderfallen und ohne dass sie ihren primären Charakter ganz verlieren; vielmehr entstehen, nach Kolbe's Vorstellung, auf diese Weise aus den primären Radicalen secundäre Radicale, welche sehr oft noch mit ganz ähnlichen Eigenschaften wie jene begabt sind.

Dabei übte nachträglich noch die eben verlassene Paarlingstheorie auf die weitere Entwicklung der Vorstellungen über die chemische Constitution der Radicale einen wesentlichen Einfluss. Die Annahme, dass die Essigsäure Methyl in gepaarter Verbindung mit Oxalsäure enthalte, wurde die nächste Veranlassung zu der neuen Frage, ob nicht Methyl wirklich ein Bestandtheil des Acetylradicals sei, und ob nicht überhaupt in den organischen Radicalen selbst wieder besondere die näheren Bestandtheile derselben bildende Atomgruppen vorhanden seien, dass also z. B. in einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radical nicht alle Kohlenstoffatome gleichen Werth und gleiche Functionen haben.

In Bezug auf das Acetylradical erhielt diese Vorstellung eine wesentliche Stütze durch die in jener Zeit gemachten Beobachtungen, dass nicht nur verschiedene Methylverbindungen durch einfache Zersetzungsprocesse direct aus der Essigsäure sich ableiten, sondern dass

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. Bd. LXXV, S. 211 ff.

diese Säure geradezu auch in Methyl und Kohlensäure zerlegt werden kann.

Von da ab betrachtete Kolbe die Essigsäure, welche für die chemischen Theorien immerfort als Prüfstein diente, wie früher als das Oxydhydrat des Acetylradicals, nahm aber in diesem Acetyl selbst wieder zwei verschiedene nähere Bestandtheile an, nämlich 1 Atom Methyl mit 2 Atomen Kohlenstoff durch sogenannte Paarung innig zu einem Ganzen verbunden, worin die beiden letzteren allein der Angriffspunkt für die Verwandtschaft des Sauerstoffs, Chlors u. a. w. bilden. Als später Gerhardt nachwies, dass die Verbindung dieses Acetyls mit 2 Atomen Sauerstoff in dem Ammoniak für Wasserstoff substituierend eintreten kann, und dass sie demnach selbst sich wie ein Radical verhält, — wodurch zugleich die frühere streitige Frage Erledigung fand, ob die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale zulässig sei und nicht dem Begriff des Wortes Radical widerstreite — erachtete Kolbe das sauerstofffreie Acetyl,  $(C_2H_3)C_2$ , als das entferntere, das sauerstoffhaltige,  $(C_2H_3)C_2O_2$  (Acetoxyl), als das nähere Radical, welche beide ein drittes Radical, das Methyl, als gemeinsamen Bestandtheil enthalten. In entsprechender Weise wurde die Zusammensetzung der übrigen fetten, wie auch der aromatischen und anderer ähnlicher Säuren aufgefasst.

Während man so in Deutschland zu der modificirten Radicaltheorie zurückkehrte und sich nach wie vor mit den Fragen nach der chemischen Constitution der organischen Verbindungen beschäftigte, glaubte man in Frankreich, wo die Laurent-Dumas'sche Typentheorie auch das Ende einer ephemeren Geltung erreicht hatte, sich jeder Speculation über die rationelle Zusammensetzung der chemischen Verbindungen enthalten zu müssen. Man identificirte die Frage nach der chemischen Constitution, das ist, nach den näheren Bestandtheilen einer Verbindung und der Rolle, welche diese darin spielen, mit der natürlich nie zu lösenden Frage nach der mechanischen molekularen Gruppierung dieser Bestandtheile, und hielt deshalb die Forschungen über diesen Gegenstand für völlig resultatlos.

Bei so gänzlicher Rathlosigkeit gingen einzelne Chemiker sogar auf den Standpunkt zurück, den die theoretische Chemie schon zwanzig Jahre vorher eingenommen hatte. Gerhardt begnügte sich eine Zeitlang wieder mit der blossen empirischen Zusammensetzung der Körper und dem Gebrauch der empirischen Formeln, an deren Stelle hernach die synoptischen Formeln traten, Formeln, welche wie die Theile einer algebraischen Gleichung positive und negative Grössen enthielten, und denen der Gedanke zu Grunde lag, dass die chemische Zusammensetzung einer Substanz bloss nach ihren Beziehungen zu anderen Körpern, mit denen sie im genetischen Zusammenhange stehe, zu beurtheilen sei.

Hofmann's ausserordentlich wichtige Entdeckung, dass die kurz zuvor von Wurtz auf anderem Wege dargestellten sogenannten Alkoholbasen durch einfachen Substitutionsprocess aus dem Ammoniak sich künstlich erzeugen lassen, bewirkte übrigens bald eine allgemeinere Rückkehr zu den organischen Radicalen, welche Gerhardt anfangs unter dem Namen „Reste“ wieder einführte. Diese Entdeckung, so wie die bald darauf von Williamson über die Beziehungen der Alkohole, Aether und Säuren zur Zusammensetzung des Wassers ausge-

sprochenen Ansichten, und die Entdeckung der wasserfreien Essigsäure, Benzoësäure u. a. wurden die Grundpfeiler der im Jahre 1854 von Gerhardt aufgestellten neuen Typentheorie.

Nach dieser Theorie sind alle organische Verbindungen auf die Zusammensetzung von drei (ursprünglich vier) unorganischen Körpern zurückzuführen. Als solche Repräsentanten (Typen) sind gewählt: Wasserstoff,  $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , Wasser,  $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}_2$  und Ammoniak,  $\text{H}_3\text{N}$ . In diesen Typen sind, abgesehen von der Möglichkeit anderer Substitutionen, die Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Radicale ersetzbar. Auf diese Weise gehen aus dem Typus  $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}_2$  hervor der Alkohol:  $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}_2$ , der Aether:  $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{O}_2$ , das Essigsäurehydrat:  $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}_2$ , die wasserfreie Essigsäure:  $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \end{smallmatrix} \text{O}_2$  u. s. f.

Wie man sieht, nimmt die Typentheorie grade wie die modificirte Radicaltheorie, welche veränderliche substitutionsfähige Radicale statuirt, in den organischen Verbindungen eben solche zusammengesetzte Radicale an.

Ein wesentlicher Unterschied beider Theorien, welcher sich auch in den Formeln ausspricht, liegt aber darin, dass nach der Typentheorie in den Hydraten: Alkohol, Essigsäurehydrat u. a. m. Wasser als solches nicht existirt, eine Ansicht, für deren Richtigkeit ein stricter Beweis eben so wenig hat beigebracht werden können, wie noch der Gegenbeweis geliefert worden ist.

In obigem Sinne bezieht die Typentheorie die zwei- und dreibasischen Säuren und einige andere Verbindungen auf einen solchen Typus Wasser, welcher ein Multiplum von dem einfachen Wassertypus ist; auf die polymeren Typen  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{O}_4$  und  $\begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \text{O}_6$  beziehen sich z. B. die Bernsteinsäure =  $\begin{smallmatrix} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{O}_4$ ; der Glycolalkohol  $\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{O}_4$ ; die Cyansäure =  $\begin{smallmatrix} \text{Cy}_3 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \text{O}_6$ ; das Glycerin  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_6 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \text{O}_6$  u. a. m.

In ähnlicher Weise beziehen sich viele Verbindungen auf die polymeren Typen  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix}$  oder  $\begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix}$ , so wie auf  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{N}_2$  und  $\begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \text{N}_3$ , so das Succinamid =  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \text{N}_2$ ; das Citramid =  $\begin{smallmatrix} \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \text{N}_3$  u. a. m.

Neuerdings hat man die Zahl solcher Repräsentanten noch durch sogenannte gemischte Typen oder Combinationstypen vermehrt;

so z. B.  $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}_2$ ;  $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{H}_3\text{N}$ ;  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}_2$ ;  $\begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{N}_2$ .

Endlich kann in den Verbindungen nicht nur der typische Wasserstoff durch Radicale u. s. w. vertreten werden, sondern es kann auch der Sauerstoff der Grundtype (z. B. durch Schwefel oder andere Ele-



mente) oder der Stickstoff (durch Phosphor, Antimon u. s. w.) ersetzt werden.

Jene Typentheorie hat das Verdienst, die Aehnlichkeit in der Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen mit der Zusammensetzung der einfachsten unorganischen Verbindungen von einem neuen Standpunkte aus hervorgehoben und, wenn auch in etwas gezwungener Weise, doch consequent durchgeführt zu haben. Wiederum in anderer Weise hat neuerdings Kolbe die Beziehungen der organischen Verbindungen zu den unorganischen aufgefasst. Derselbe hat, gestützt auf die Erfahrung, dass alle organischen chemischen Verbindungen, welche die Pflanze erzeugt, von einfachen unorganischen Verbindungen, insbesondere von der Kohlensäure, dem Ammoniak der Schwefelsäure und Phosphorsäure abstammen, nachzuweisen gesucht, dass nicht nur die chemischen Bestandtheile der Pflanzen und des Thierkörpers, sondern auch diejenigen Körper, welche daraus durch chemische Zersetzungsprocesse ausserhalb der Organe entstehen, sich bezüglich ihrer rationellen Zusammensetzung auf die einfache Zusammensetzung jener unorganischen Nahrungsmittel der Pflanzen zurückführen lassen.

Kolbe <sup>1)</sup> betrachtet die Pflanzensäuren: Citronsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure u. a., ferner die Alkohole, Aldehyde und zugehörige Säuren, auch viele stickstoffhaltige Körper, z. B. das Glycocol, Leucin u. s. w., so wie auch das Grubengas, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, als Derivate von je ein oder mehreren Atomen zweibasischer Kohlensäure, so zu sagen als Kohlensäure, deren Sauerstoffatome partiell, bei den Kohlenwasserstoffen sämmtlich durch Wasserstoff oder zusammengesetzte organische Radicale, häufig auch durch beide zugleich substituirt sind.

Die einfachste organische Verbindung, die Ameisensäure, geht aus der Kohlensäure durch Austausch eines der vier Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff hervor. Die Monobasicität der Ameisensäure, gegenüber den zweibasischen Eigenschaften der Kohlensäure, ist bei diesen verwandtschaftlichen Beziehungen nicht abnorm, sondern sie folgt nothwendig aus dem von Kolbe geltend gemachten Neutralitätsgesetz, dass in den neutralen Salzen Säure und Basis gleich viele ausserhalb ihrer Radicale stehender Sauerstoffatome enthalten, oder wenn dasselbe bloss auf die Säuren angewandt wird, dass die Basicität der Säuren von der Anzahl ihrer extraradicalen Sauerstoffatome abhängt. Die Kohlensäure, ( $C_2O_2$ ),  $O_2$ , ist zweibasisch, weil sie zwei Atome Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthält. Beim Uebergange in Ameisensäure tauscht sie eins dieser beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen Wasserstoff aus, und das übrigbleibende eine extraradicale Sauerstoffatom macht die Ameisensäure zu einer einbasischen Säure. Aus demselben Grunde besitzen die Aldehyde und Acetone, welche die beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure durch Wasserstoff und zusammengesetzte Radicale substituirt enthalten, keine sauren Eigenschaften mehr.

Schreitet die Substitution des Sauerstoffs der Kohlensäure durch Wasserstoff noch weiter fort, so entsteht als Endproduct das Grubengas, als intermediäres Glied aber das Methyloxyd, welches wieder ein-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. Bd. CXIII, S. 293 ff.

basisch resp. einsäurig ist, da mit der Substitution des einen intraradicalen Sauerstoffatoms der Kohlensäure durch Wasserstoff, zugleich eine molekulare neue Anordnung der elementaren Bestandtheile in der Weise erfolgt, dass nun die drei Wasserstoffatome mit den beiden Kohlenstoffatomen das neue, selbstverständlich einatomige Radical  $C_2H_3$  bilden, dessen Oxyd, das Methyloxyd, das letzte Sauerstoffatom der Kohlensäure nun extraradical enthält. So gelangt man durch eine Reihenfolge einfacher Substitutionen von der zweibasischen Kohlensäure zu einer Verbindung von analoger Zusammensetzung wie das Wasser, insofern in dem Methyloxyd das einatomige Methyl zu dem Sauerstoff dieselbe Stellung einnimmt, wie in dem Wasser der Wasserstoff. Ueberhaupt kann das Methyl für den Wasserstoff fungiren.

Dieses einfachen Mittels bedient sich die Natur, um aus der Kohlensäure die homologen Reihen der Alkohole, Acetone, Aldehyde und zugehörigen Säuren aufzubauen. Dadurch nämlich, dass Methyl ein Atom Sauerstoff der Kohlensäure gerade so substituirt, wie Wasserstoff, wird die Kohlensäure zu Essigsäure, durch Eintritt von zwei Atomen Methyl an die Stelle von zwei Atomen Sauerstoff zu Aceton, durch Vertretung von drei Sauerstoffatomen durch ein Atom Methyl und zwei Atome Wasserstoff zu Aethyloxyd. Wenn sich bei der Kohlensäure dieselben Substitutionen durch Aethyl theils allein, theils in Gemeinschaft mit Wasserstoff wiederholen, so gelangt man zur Propionsäure, nebst ihrem Aldehyd und Alkohol, und so fort bis zu den höchsten Gliedern dieser homologen Reihen. Dass auch Zucker und die anderen allgemeinen Pflanzenstoffe, deren chemische Constitution bis jetzt unbekannt ist, sich auf ähnliche Weise auf die Kohlensäure werden zurückführen lassen, ist schon deshalb nicht zu bezweifeln, da sie zu den ersten Producten gehören, welche die Pflanze aus der Kohlensäure erzeugt.

Dieselbe Betrachtungsweise ist auf die Verbindungen der zwei- und dreiatomigen Radicale, z. B. von Aethylen und Lipyl, anzuwenden. Das Aethylen ist ein Derivat des zweiatomigen Kohlenoxyds  $C_2 \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}$  und enthält an Stelle der beiden Sauerstoffatome desselben ein Atom Methyl und ein Atom Wasserstoff: Aethylen  $= C_2 \begin{Bmatrix} C_2H_3 \\ H \end{Bmatrix}$ . Das Aethylenoxyd:  $C_2 \begin{Bmatrix} C_2H_3 \\ H \end{Bmatrix} O_2$  unterscheidet sich von dem nicht nur isomeren sondern auch die nämlichen näheren Bestandtheile enthaltenden Aldehyd:  $(C_2O_2) \begin{Bmatrix} C_2H_3 \\ H \end{Bmatrix}$  dadurch, dass bei ersterem die beiden intraradicalen, bei letzterem die beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure durch je ein Atom Methyl und Wasserstoff substituirt sind.

Das dreisäurige Lipyloxyd enthält, wie die isomere wasserfreie Propionsäure, ein Atom Sauerstoff der Kohlensäure durch Aethyl vertreten. Bei der Propionsäure erstreckt sich diese Substitution auf eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome, und darum ist sie einbasisch; bei dem Lipyloxyd war es eins der beiden intraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure, für welche Aethyl eingetreten ist, und in Folge hiervon hat sich das andere intraradical Sauerstoffatom den beiden übrigen extraradicalen Sauerstoffatomen gleichwerthig zugesellt, gerade so wie das eine intraradical Sauerstoffatom, welches übrig bleibt, wenn

das Aldehyd:  $(C_2 O_2) \left\{ \begin{smallmatrix} C_2 & H_3 \\ & H \end{smallmatrix} \right\}$  durch Austausch des anderen gegen Wasserstoff, zu Aethyloxyd:  $C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2 & H_3 \\ & H_2 \end{smallmatrix} \right\} \bar{O}$  wird, auch aus dem Radical austritt.

Wie die Alkoholradicale stets je ein Atom Sauerstoff der Kohlensäure substituiren, so werden durch das Aethylen und die analogen zweiatomigen Radicale je zwei Atome Sauerstoff vertreten, und ebenso je drei Atome durch die dreiatomigen Radicale. In der Regel treten dabei je zwei, resp. je drei Atome Kohlensäure zusammen, einen einzigen Atomcomplex bildend, welcher eben dadurch Stabilität erhält, dass aus jedem der einzelnen Kohlensäureatome gleichzeitig je ein extraradicales Sauerstoffatom durch ein Atom der zwei- oder dreiatomigen Radicale Vertretung findet.

Im obigen Sinne sind die Kohlensäure und das Kohlenoxyd die Prototypen einer ausserordentlich zahlreichen Menge und verschiedener Classen von organischen Verbindungen. In gleichen Beziehungen stehen die Aethylschwefelsäure, das Taurin, das Sulfolbenzid, die Disulfätholsäure und ähnliche andere Verbindungen zur Schwefelsäure, die organischen stickstoffhaltigen Basen zum Ammoniak, das Kakodyloxyd und die Kakodylsäure zur arsenigen Säure und Arsensäure, die organischen Antimonverbindungen zum Antimonoxyd und der Antimonsäure, das Aethylzink zum Zinkoxyd u. s. f.

Diese allgemeinen Umrisse genügen, um zu zeigen, wie Kolbe die Beziehungen der zusammengesetzten organischen Verbindungen zu den einfacheren unorganischen Verbindungen der Elemente auffasst. Während die Gerhardt'sche Typentheorie alle organischen chemischen Verbindungen der heterogensten Art von drei Typen ableitet, betrachtet Kolbe als natürliche Repräsentanten derselben die elementaren Oxyde oder die entsprechenden anderen einfachen Verbindungen der unorganischen Chemie, aus denen sie direct oder indirect durch Substitutionsprocesse hervorgehen. Diese Substitutionen sind augenscheinlich ganz anderer Art und von anderem Erfolge als diejenigen, welche die ursprüngliche Substitutionstheorie hervorriefen. Auch darin zeigt sich äusserlich schon eine Verschiedenheit, dass bei denjenigen Substitutionsprocessen, welche die Dumas'sche Substitutionstheorie veranlassten, die Substitutionsproducte mit den primären Verbindungen noch eine gewisse Aehnlichkeit zeigen, wohingegen die nach Kolbe's Substitutionstheorie von den unorganischen Verbindungen abgeleiteten organischen Körper ihren Prototypen meist sehr unähnlich sich erweisen.

Ob und in welchem Grade die chemischen Eigenschaften einer Verbindung mit denen ihrer Substitutionsproducte noch Aehnlichkeit haben, hängt lediglich ab theils von der Natur des substituierenden Körpers, theils von der Function, welche das substituirte Element in der Verbindung hat. Wo Sauerstoff und Schwefel einander ersetzen, z. B. beim Alkohol und Mercaptan, Essigsäure und Thiacetsäure, zeigen die betreffenden Verbindungen immer eine nicht zu verkennende Analogie. Ferner sind bekanntlich die Substitutionsproducte der Essigsäure oder Benzoësäure, welche die Haloide oder Untersalpetersäure an Stelle von Wasserstoff im Radical enthalten, trotz der grossen Verschiedenheit der einander substituirtten Glieder, einander ähnlich, weil die Wasserstoffatome, welche in jenen Säuren substituirt werden, für den



Gesamtcharakter derselben von sehr untergeordneter Bedeutung sind. Ist aber die Function eines substituirtten Elementes der Art, dass dasselbe auf den Charakter der Verbindung einen wesentlichen Einfluss ausübt, so werden die Eigenschaften des Substitutionsproductes von denen der primären Verbindung desto verschiedener sein, je weiter das substituierende und das substituirtte Element in ihren Eigenschaften von einander abstehen. Dasselbe Chlor, welches, im Radical der Essigsäure für Wasserstoff eintretend, eine jener Säure sehr ähnliche Verbindung bildet, erzeugt, wenn es das extraradicale Sauerstoffatom derselben substituirt, einen Körper, das Acetoxylchlorid, dessen Eigenschaften von denen der Essigsäure ebenso verschieden sind, wie die des Fünffach-Chlorphosphors von denen der Phosphorsäure.

In welchem Grade die Functionen der in einer Verbindung substituirtten Elemente für die Natur der Producte maassgebend sind, zeigt sich besonders deutlich bei den isomeren und scheinbar ähnlich constituirtten Verbindungen, dem Aethylenoxyd und Aldehyd (S. 412). Beide enthalten je ein Atom Methyl und Wasserstoff an Stelle von zwei Sauerstoffatomen der Kohlensäure; das erste enthält aber die beiden intraradicalen, für die Sättigungscapacität der Kohlensäure irrelevanten, das zweite die beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure substituirt, und darum sind das Aethyloxyd und Aldehyd nicht identisch, sondern bloss isomer und in ihren Eigenschaften erheblich verschieden.

Letzteres Beispiel ist ausserdem sehr geeignet, darzuthun, dass man sich beim Forschen nach der chemischen Constitution der organischen Verbindungen nicht bloss darauf beschränken darf, die einzelnen näheren Bestandtheile nachzuweisen, sondern dass man auch zu ermitteln hat, für welche der elementaren Bestandtheile der primären organischen Verbindung die substituierenden Radicale fungiren. — Im obigen Sinne lässt sich die organische Chemie als die Chemie der kohlenstoffhaltigen Substitutionsproducte der elementaren Verbindungen definiren. H. K.

Subsulfide, Subsulfurete s. unter Sulfide.

Subsulphate, syn. unterschwefelsaure Salze.

Succid wird ein hypothetisches Radical ( $C_2H_2$ ) der Bernsteinsäure genannt, welches, mit Oxalsäure ( $HO \cdot C_2O_3$ ) verbunden, die einbasische Bernsteinsäure ( $HO \cdot C_2O_3 \cdot C_2H_2$ ) bildet.

Succinamid, Succinaminsäure s. unter Bernsteinsäureamide, 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 990 u. S. 991.

Succinasphalt wurde von Wagner ein dem Retinit verwandtes, vielleicht dazu gehöriges, dem Bernstein ähnliches Harz aus dem körnigen Thoneisenstein in der Weidwiese des bayerischen Bergamtes Bergen genannt <sup>1)</sup>. K.

Succineupion, syn. Bernsteineupion.

Succingranat ist der gelbe Kalk-Thongranat genannt worden.

<sup>1)</sup> Wagner in v. Moll's Ephemeriden d. Berg- und Hüttenk. Bd. IV, 8. 17.

Succinimid s. unter Bernsteinsäureamide, 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 988.

Succinin, Bernsteinbitumen, s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 974.

Succinit, syn. Succingranat und Bernstein.

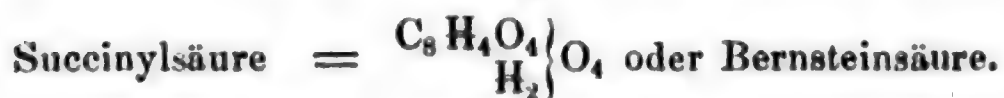
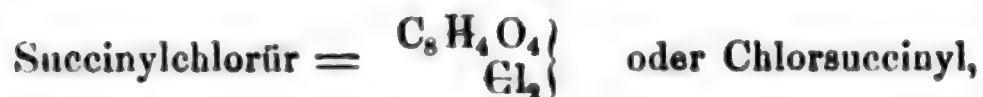
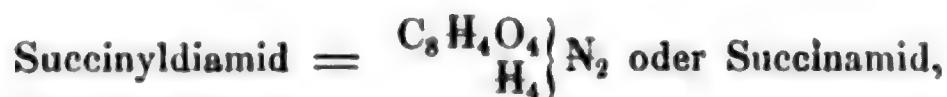
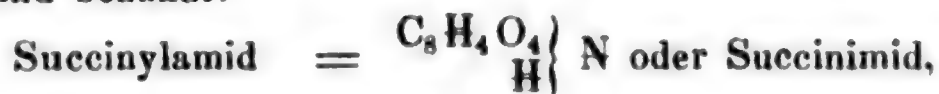
Succinon, Zersetzungsproduct des bernsteinsauren Kalks, s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 1002.

Succinsäure, syn. Bernsteinsäure, 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 981.

Succinschwefelsäure, syn. Bernsteinschwefelsäure.

Succinum, syn. Bernstein.

Succinyl ist das zweiatomige Radical der Bernsteinsäure  $C_8H_4O_4$ ; dieses Radical ist noch nicht isolirt, von Verbindungen desselben sind bekannt:



Succinylamide s. Bernsteinsäureamide (2te Aufl. Bd. II, 1, S. 988).

Succinylchlorid, Succinylchlorür s. Chlorsuccinyl, Zersetzungsproduct der Bernsteinsäure durch Phosphorchlorid (s. Bd. II, 1, S. 978).

Succinylsäure, syn. Bernsteinsäure.

Succisteren (von Succinum und Stearin) nennen Pelletier und Walter den in Alkohol und Aether löslichen Theil des Bernsteincamphors (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 977), der nach Zusammensetzung und Eigenschaften wahrscheinlich identisch ist mit Idrialin.

Süss, Scheelsches, syn. für das von Scheele entdeckte Glycerin.

Süsserde syn. Beryllerde wegen des süßlichen Geschmacks der Salze.

Süßfette heissen die neutralen Glycerinverbindungen der Fettsäuren, die Glyceride.

Süssholz, Süssholzwurzel, *Radix liquiritiae*, nennt man die Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* L. und *Gl. echinata* L., ein Paar

Pflanzen, die zu den Papilionaceen gehören. Jene ist in Spanien, Italien und Südfrankreich heimisch und wird in Deutschland hin und wieder cultivirt. Diese kommt im südlichen Russland, Ungarn, Dalmatien, Croatien und den angrenzenden Ländern vor. Das sogenannte griechische Süssholz soll von *Gl. glandulifera* Kit. abstammen. Das von *Gl. glabra* kommende bildet mehrere Fuss lange, 2 bis 5 Linien im Durchmesser haltende, cylindrische Stücke. Es ist mit einer graubraunen Epidermis bedeckt, auf dem Querschnitt gelb; das Russische von *Gl. echinata* kommt meist geschält, d. h. von der Epidermis befreit, und in dickeren lockeren Stücken vor.

Die kriechende ästige Wurzel ist mehrere Fuss lang, finger- bis zolldick, cylindrisch, aussen graubraun, innen gelb, zähe und faserig. Durch das Trocknen wird sie auf der Oberfläche runzlig. Auf dem Querschnitt erblickt man excentrische Streifen, in der Mitte eine Markschicht. Sie riecht schwach, der Geschmack ist süß, hinterher im Schlunde etwas kratzend. Das sogenannte spanische Süssholz, von *Gl. glabra*, bildet aussen runzlige graubraune, innen dunkelgelbe feste harte schwere sehr süsse Stücke. Das in Deutschland gezogene sogenannte Bamberger Süssholz, von derselben Pflanze, ist aussen weniger runzlich, innen grünlich gelb; das russische, von *Gl. echinata*, besteht aus dickeren,  $\frac{1}{2}$  bis 1 Fuss langen, meist geschälten, aussen und innen hellgelben, leichteren Stücken, die weniger süß sind.

Robiquet <sup>1)</sup> fand in spanischem Süssholz: Glycyrrhizin, Asparagin, Stärke, Wachs, Eiweiss, kratzendes Weichharz, braune stickstoffhaltige Substanz, Holzfaser, freie Säure und Salze von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Aepfelsäure mit Kalk und Magnesia. Das kratzende Weichharz ist vielleicht nur ein Gemenge von einem geschmacklosen Hartharz mit Glycyrrhizin und der freien Säure der Wurzel. Robiquet erhielt es, indem er dieselbe mit Alkohol infundirte und den Alkohol abdestillirte, wo es sich auf der Oberfläche in Tropfen abschied. Wurde die Wurzel erst mit Wasser und dann mit Alkohol extrahirt, so zeigte sich das Weichharz nicht, sondern statt dessen ein trockenes geschmackloses braunes Hartharz.

Das Asparagin erhielt Robiquet auf folgende Art: Das wässerige Infusum der Wurzel wurde mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der Ueberschuss des Bleies durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt und bis auf einen geringen Rückstand verdampft. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirte es aus und wurde durch Umkrystallisiren gereinigt. Es wurde anfangs für eine eigenthümliche Substanz gehalten, die man Agedoil nannte, bis Plisson die Identität dieses Körpers mit dem Asparagin nachwies.

Das russische Süssholz enthält nach Trommsdorff <sup>2)</sup> Glycyrrhizin, Stärke, Zucker, Eiweiss, bitteren kratzenden Extractivstoff, geschmackloses Weichharz, geschmackloses Hartharz, Gerbstoff und Salze von Phosphorsäure und einer nicht näher charakterisirten Pflanzensäure mit Kali und Kalk.

Das Süssholz ist bei uns ein beliebtes Expectorans, das in Form von Species oder als feines Pulver angewendet wird. Das Pulverisiren

<sup>1)</sup> Annal. de chim. T. LXXII, p. 143.

<sup>2)</sup> Trommsd. Journ. Bd. XIX, 1, S. 276; Repert. f. d. Pharm. Ergänz.-Bd. S. 301; Bd. V, S. 339; Trommsd. Taschenb. f. Scheidek. u. Apoth. 1827, S. 1.



der Wurzel ist ihrer Fasrigkeit und Zähigkeit halber einigermassen schwierig; sie muss gemahlen werden. In den südlichen europäischen Ländern bereitet man aus dem Süssholz den Süssholzsaft. (S. d. folgd. Art.) Wp.

Süssholzsaft, Lakritzen, *Succus liquiritiae* s. *glycyrrhizae*, ist ein aus den Wurzeln von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata* L. und *Gl. glandulifera* Kit. bereitetes Extract. Die genannten Pflanzen sind im südlichen Europa heimisch, in Deutschland werden sie hin und wieder gebaut (siehe unter Süssholz). Die Bereitung des Lakritzens geschieht fabrikmässig im Grossen und wird hauptsächlich in Spanien, Sicilien, Calabrien und Griechenland betrieben. Man verfährt dabei folgendermaassen: Die frischen Wurzeln werden zerschnitten und mit Wasser macerirt, dann damit ausgekocht und ausgepresst. Die ausgepresste Flüssigkeit dampft man auf freiem Feuer in kupfernen Kesseln zur Extractdicke ab und formt das Extract zu Stangen von 3 bis 6 Zoll Länge und  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll Breite, welche, mit einem Fabrikstempel versehen, in warmer Luft völlig ausgetrocknet und zur Verhütung des Zusammenbackens mit zwischengelegten trockenen Lorbeerblättern verpackt werden. Durch Ueberstreichen mit Wasser giebt man den Stangen eine blanke Oberfläche. In Patras beobachtet man, nach Landerer<sup>1)</sup>, ein anderes Verfahren. Die Wurzel von *Gl. glandulifera* wird angewendet. Man trocknet sie und entfernt die anhängende Erde, dann wird sie zerschnitten, auf einer Mühle gequetscht und, mit Wasser übergossen, einer drei- bis sechstägigen Gährung unterworfen. Darauf kocht man sie mehrmals mit Wasser aus, lässt die Decocte ablaufen und presst zuletzt aus. Die vereinigten Flüssigkeiten lässt man in hölzernen Kübeln stehen, wobei sie nochmals mehr oder weniger gähren und gallertartig dick werden. Schliesslich klären sie sich, das Klare wird abgenommen und aus dem Bodensatze durch Anrühren mit Wasser und Sedimentiren noch etwas ausgezogen. Das Abdampfen der klaren Decocte und dieser letzterhaltenen Flüssigkeiten geschieht in eisernen Pfannen nicht über freiem Feuer, sondern im Dampfbade, das Rühren mittelst einer Maschine.

Das Lakritzen ist schwarz oder tief dunkelbraun, auf der Oberfläche mehr oder weniger glänzend. Einige Sorten, z. B. das Sicilianische, sind glanzlos. Der Bruch ist gleichfalls entweder glänzend schwarz oder braun matt. In der Kälte sind die Stangen meist so spröde, dass sie sich leicht zerbrechen lassen, in der Wärme aber oder wenn sie feucht gelegen, werden sie weich und zähe. Nach längerem Austrocknen lassen sie sich pulvern. Von der Verpackung hat das Lakritzen gewöhnlich den Geruch nach Lorbeerblättern. Der Geschmack ist süss, hinterher im Schlunde ein wenig kratzend, zuweilen etwas brenzlich. In Wasser löst es sich unter Abscheidung eines schmutzig braungrauen Rückstandes mehr oder weniger vollkommen auf. Die Auflösung ist fast schwarz und enthält hauptsächlich Glycyrrhizin (vergl. d. Art. Bd. III, S. 645) nebst geringen Mengen von Asparagin, Stärkmehl und Salzen. Sie wird durch Säuren schmutzig braun gefällt. In Alkohol und anderen Flüssigkeiten ist das Lakritzen wenig oder gar nicht löslich. Beim Einkauf sieht man auf trockene rein süsse, nicht

<sup>1)</sup> Canstatt's Jahresber. 1858. 1. Abth. S. 202.

brenzlich schmeckende und in Wasser möglichst lösliche Waare, welche frei von Kupfer ist, was man daran erkennt, dass sich ein blanker Eisenstab in der Lösung mit Kupfer überzieht. Mitunter kommt ein Lakritzen im Handel vor, welches mehr oder minder weich ist, einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack hat und vielleicht mit Zusatz von Möhrensaft fabricirt wird. Dergleichen Fabrikat ist zu verwerfen, so wie auch solches, welches zu viel Unlösliches beigemischt enthält. Trocken es pulverförmiges Lakritzen soll mit Cichorien verfälscht vorgekommen sein. Dies würde sich durch einen bitteren Beigeschmack verrathen.

Zum Arzneigebrauch wird bekanntlich der Süßholzsaft einer Reinigung unterworfen. Zu diesem Ende zerbricht man die Stangen desselben in  $\frac{1}{2}$  Zoll lange Stücke, schichtet diese mit Stroh oder Weidengeflecht in einem passenden Gefäß, giesst so viel Wasser auf, dass das Ganze eben davon bedeckt ist, und zieht nach 24 Stunden die Flüssigkeit durch einen über dem Boden des Gefäßes befindlichen Hahn ab. Das Aufgießen von Wasser wird noch zweimal vorsichtig wiederholt, damit der Rückstand, welcher die Form der angewandten Stücke hat, nicht breiartig zerfließen und einen trüben Auszug liefere. Die vereinigten Lösungen werden in gelinder Wärme zur Extractconsistenz abgedampft und dieses endlich im Trockenschrank völlig ausgetrocknet. Da übrigens das gereinigte Lakritzen hauptsächlich in Auflösung verordnet wird, so empfiehlt es sich, die Auszüge nur bis zu einem gewissen specifischen Gewicht abzdampfen, welches man zuvor an einer Auflösung von inspissirtem Extract in einer gewissen Menge Wasser ermittelt hat. Ein Theil extractförmiges Lakritzen in der gleichen Quantität Wasser gelöst, giebt eine Flüssigkeit von 1,151 specif. Gewicht. Bis dahin concentrirt man also und gebraucht bei der Receptur das Doppelte des vom Arzt Verordneten. In ganz gefüllten Gläsern erhält sich eine solche Lösung ziemlich lange ohne zu schimmeln. Sollte sich unter dem Kork eine Schimmelhaut bilden, so ist diese beim Anbrechen einer Flasche leicht zu entfernen.

Der Handelswerth des Lakritzens hängt von der Menge des in Wasser Löslichen ab. Beim Einkauf ist daher eine Probe anzustellen. Dies geschieht, indem man eine gewogene Menge, 2 bis 4 Loth, in zolllangen Stücken in einem Trichter, dessen Rohr mit einem Bausch Baumwolle bedeckt und unten mit einem Kork verschlossen ist, mit Wasser eben so extrahirt, wie oben bei der Reinigung des Lakritzens angegeben ist. Auf diese Weise wurde in den folgenden Lakritzensorten an löslichen Substanzen gefunden

von Overbeck <sup>1)</sup> :		von Ramdohr <sup>2)</sup> :		von Riegel <sup>3)</sup> :	
	Proc.		Proc.		Proc.
S. Raft . . . .	67	Baracco . . . .	63,52	Abruzzo . . . .	66
D. Langusso . .	72	Po Curro . . . .	62,50	Sicilian . . . .	72
Ducadi Coregliano	80,5	Pastora . . . .	59,58	Forcella . . . .	77
Bayonne . . . .	51	Bayonne . . . .	61,59	Baracco . . . .	73
Abruzzo . . . .	60	Pastora Pasta . .	62,25	Facon Cassano . .	64
R. de Rosa . . .	78			Calabr. Massa . .	79
				Morea . . . . .	52

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. Bd. LIV, S. 129. — <sup>2)</sup> Zeitschrift f. Pharm. 1855, Nro. 8.  
— <sup>3)</sup> Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. VIII, S. 146.

von Mohr <sup>1)</sup> :		von Rump <sup>2)</sup> :	
	Proc.		Proc.
Baracco . . . .	60,6	Cagliano . . . .	63,5
Abruzzo . . . .	71,74	Pastora . . . .	70,0
Martucci . . . .	67,32	Baracco . . . .	72,5
Ferrara . . . .	67,30	Bayonne . . . .	77,0
Cassano . . . .	62,70	Cassano . . . .	80,0

Aus diesen Angaben erhellt, dass gute Sorten in dem Gehalt an löslichen Stoffen meistens zwischen 60 bis 70 Proc. schwanken.

Mohr <sup>3)</sup> hat die Natur des bei der Reinigung des Lakritzens bleibenden Rückstandes zu ermitteln gesucht. Es findet sich hier immer metallisches Kupfer, dagegen fand sich kein Kupfer in der Lösung. Mit dem Mikroskop liessen sich keine Stärkekörner darin wahrnehmen, wurde derselbe aber nach völliger Entfernung alles Löslichen mittelst kalten Wassers in Wasser vertheilt und mit Jodkalium und Chlorwasser versetzt, so zeigte sich die Stärkereaction ganz deutlich. Wess Ursprungs ist nun diese Stärke? Martius behauptet, dass man absichtlich Stärke oder Erbsenmehl zusetze, nicht als Betrug, sondern um das Zerfliessen des Lakritzens zu verhüten. Indess rührt die Stärke zum Theil gewiss aus der Süssholzwurzel her, denn wenn dieselbe nur ganz kurze Zeit mit Wasser erhitzt wird, so färbt sich das klar filtrirte Decoct mit Jodkalium und Chlorwasser tief blau. Bekanntlich wird aber die Wurzel bei Darstellung des Lakritzens mit Wasser ausgekocht, es kann daher sehr wohl eine gewisse Menge Stärke aus jener in dieses übergehen. Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des Lakritzens zeigt entweder gar keinen oder doch nur schwachen Stärkegehalt. Danach scheint es, als ob ein Theil derselben beim Abdampfen der Decocte durch Verbindung mit einem anderen Stoff wieder unlöslich werde. Mohr erschöpfte einige Stücke Lakritzen vollständig mit kaltem Wasser, und kochte alsdann den Rückstand mit Wasser aus. Die schlecht filtrirende Flüssigkeit enthielt viel Stärke, so dass sie durch Weingeist gefällt werden konnte. Ein Theil des Filtrats wurde zur Trockne gebracht und löste sich hernach nicht mehr vollständig in Wasser. Der Rückstand, auf einem Filter gewaschen und mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium übergossen, färbte sich dunkelblau. Ferner kochte Mohr 16 Unzen geschnittenes Süssholz dreimal mit Wasser aus, colirte und dampfte im Wasserbade fast bis zur Trockne ein. Der Rückstand, 3 Unzen 6 $\frac{1}{2}$  Drachme betragend, wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung von dem sich bildenden Bodensatz abfiltrirt. Sie enthielt viel Stärke gelöst, die also nicht völlig in den unlöslichen Zustand übergegangen war. Der Bodensatz betrug nahezu 5 Proc. des Extracts. Da nun die verschiedenen Lakritzensorten des Handels 20 bis 40 Proc. Unreinigkeiten enthalten, so ist hieraus ersichtlich, wie bedeutend der Zusatz fremder Stoffe sein muss.

Rump <sup>4)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass beim Reinigen des Lakritzens in dem Rückstand eine nicht unbedeutende Menge Glycyr-

<sup>1)</sup> Commentar z. preuss. Pharmacopöe 1849, S. 374. — <sup>2)</sup> Archiv d. Pharm. Bd. LXXXIII. — <sup>3)</sup> Comment. z. preuss. Pharmacopöe 2. Aufl. 1853, S. 340. — <sup>4)</sup> Archiv d. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 95.



rhizin zurückbleibe, weil es in kaltem Wasser nur wenig löslich ist. Da nun die Wirksamkeit des Lakritzens hauptsächlich von diesem Körper abhängt, so sollte man ihn nicht verloren geben. Rump schlägt vor, das Lakritzen erst wie gewöhnlich mit kaltem Wasser auszulaugen, dann die rückständige schmutzigbraune Masse mit Wasser zu schlämen, um Kupferspäne und andere Unreinigkeiten abzusondern und darauf die trübe Flüssigkeit mit sehr verdünntem Ammoniak zu vermischen, wodurch das Glycyrrhizin mit Leichtigkeit aufgelöst wird. Nach dem Klären mischt man sie mit den wässerigen Auszügen und dampft ab. Oben ist die Ausbeute angegeben, welche Ramdohr auf gewöhnlichem Wege aus fünf verschiedenen Sorten Lakritzen erhielt. Als er nun, nach Rump's Vorschlag, die Rückstände mit Wasser behandelte, welches  $\frac{1}{16}$  Ammoniakflüssigkeit enthielt, so erhielt er an Mehrausbeute:

von Baracco	10,28 Proc.,	insgesamt mit dem vorigen	73,80
„ Po Curro	11,03 „	„ „ „	73,53
„ Pastora	8,09 „	„ „ „	67,67
„ Bayonne	20,69 „	„ „ „	82,28
„ Pastora Pasta	20,25 „	„ „ „	82,50.

Die Sache scheint sonach annehmbar zu sein, doch fragt es sich, ob das Ammoniak beim Verdunsten des Auszugs sich vollständig verflüchtigt. Wäre dies nicht, so könnte der Ammoniakgehalt des gereinigten Lakritzens unter Umständen in Mixturen Zersetzungen hervorbringen, die der Arzt nicht beabsichtigte.

Nach Rump ist das Glycyrrhizin in der Süßholzwurzel an Ammoniak gebunden und deshalb leicht löslich; dass es sich nachher in dem daraus bereiteten Lakritzen frei vorfindet, schreibt er der Wirkung einer Säure zu, die sich bilde und, mit dem Ammoniak sich verbindend, das Glycyrrhizin in Freiheit setze.

Das gereinigte Lakritzen muss einen reinen Süßholzgeschmack haben und in Wasser vollständig löslich sein. Es zieht immer Feuchtigkeit an und lässt sich deshalb nicht gut in Stangenform aufbewahren, indem die Stangen zusammenfließen und ohne Gefahr für das Gefäß nicht aus demselben gebracht werden können. Um diesem Uebelstande abzuhelpfen, hat man verschiedene Zusätze empfohlen. Nach Geiseler eignet sich feinstes Süßholzpulver oder Milchzucker dazu, wovon man  $\frac{1}{16}$  nimmt. Rump empfiehlt einen Zusatz von 10 Procent Stärke; Mohr hingegen hält gereinigte Gelatine für das Zweckmässigste. Eine Unze davon soll auf 40 Unzen Extract hinreichend sein. Sie wird aufgelöst, dem fast eingehochten Auszuge beigemischt und dann im Wasserbade zur Stangenconsistenz eingedickt.

Unter der Benennung *Succus liquiritiae tabulatus*, Süßholzzeltchen, führt die Württemberger Pharmacopöe ein Präparat auf, welches folgendermaassen bereitet wird: Ausgesuchtes arabisches Gummi in Stücken, weisser Zucker, von jedem 3 Unzen, werden in 9 Unzen Rosenwasser gelöst und colirt. In der Flüssigkeit löst man sodann 1 Pfund gereinigtes Lakritzen und dampft im Wasserbade unter anhaltendem Rühren bis zur Pillenconsistenz ein. Alsdann formt man aus der noch warmen Masse durch Rollen auf einem glatten Brett mit einem Holz dünne Kuchen, lässt diese an einem mässig warmen Orte etwas erhärten und zerschneidet sie in kleine rautenförmige Stücke, die nach

dem völligen Austrocknen in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Hübner<sup>1)</sup> bemerkte in dem aus gewöhnlichem Lakritzen bereiteten honigdicken Auszuge nach vierzehntägiger Aufbewahrung einen krystallinischen Bodensatz, welcher sich durch Abaspülen ziemlich gut reinigen liess. Er enthielt Talkerde in Verbindung mit einer organischen Säure, deren Natur nicht ermittelt werden konnte.

Es ist mehrseitig empfohlen, statt des gereinigten Lakritzens ein selbst bereitetes Extract aus der Süssholzwurzel in den Arzneigebrauch einzuführen. Nicht nur, dass dasselbe billiger ist, es ist auch reicher an Glycyrrhizin. Overbeck kochte 32 Unzen gutes geschnittenes Süssholz dreimal mit Wasser aus, liess die vereinigten Decocte durch Sedimentiren und Coliren klar werden und dampfte ein. Hierbei trat wieder Trübung ein von ausgeschiedener Stärke, so dass nochmals durch Sedimentiren geklärt werden musste. Nach weiterem Verdunsten erhielt er 10 Unzen Extract von gewöhnlicher Consistenz, welche nach völligem Austrocknen 7½ Unze pulverisirbare Substanz hinterliessen. Rebling<sup>2)</sup> empfiehlt zur Darstellung des Extracts die öfters im Handel vorkommenden Schnitzel von russischer Wurzel, welche ihm, je nachdem er sie mit kaltem oder heissem Wasser auszog, 31¼ bis 37½ Procent steifes Extract gaben. Aus gewöhnlicher Wurzel erhielt er nur 23½ Procent. Uebrigens zeigt das Süssholzextract eine merkliche Verschiedenheit von dem gereinigten Lakritzen. Jenes ist hellbraun, allmählig dunkler werdend, das gereinigte Lakritzen hingegen schwarz, jenes schmeckt eigenthümlich widrig süß und kratzt im Schlunde, dieses ist weniger süß und schmeckt hintennach kratzend bitterlich. In gewöhnlicher Extractform lösen sich zwar beide klar in Wasser auf, aber Süssholzextract bildet bald einen reichlichen weissen Bodensatz und schimmelt, aus dem Lakritzen hingegen setzt sich später und in geringerer Menge ein dunkles Sediment ab, das Schimmeln tritt später, aber stärker ein. Das Pulver des trockenen Extracts ist hell zimmtfarbig, das von Lakritzen schwarzbraun. Beide lösen sich nicht mehr klar in Wasser. In Stangenform zieht das gereinigte Lakritzen viel rascher Feuchtigkeit an. Mit verschiedenen Salzen und Säuren giebt das Extract copiosere Niederschläge als das Lakritzen, was aber eben einen grössern Gehalt an Glycyrrhizin andeutet.

Wp.

Süssholzzucker, syn. Glycyrrhizin, Bd. III, S. 645.

Süßwasserkalk wird der Kalkstein tertiärer und quaternärer Formationen genannt, welcher durch seine Petrefacten sich als Absatz aus süßem Wasser erweist, also keine Meeresbildung ist, was durch das Aussehen und die sonstige Beschaffenheit nicht erkannt werden kann.

K.

Sulfacethyminsäure s. unter Thymol, Verwandlungen.

Sulfacetsäure, syn. Essigschwefelsäure.

Sulfäthaminsäure, syn. Aethaminschwefelsäure, das

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. Bd. L, S. 271. — <sup>2)</sup> Ebendasselbst Bd. LXXVII, S. 273.

Zersetzungsproduct des neutralen schwefelsauren Aethyls durch Ammoniak (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 201).

Sulfätherinsäure, Sulfonätherinsäure, *Acide sulféthérique*, bildet sich nach Blondeau<sup>1)</sup> beim Erhitzen von Aether mit Schwefelsäure oder wasserhaltendem Alkohol und Schwefelsäure auf 160° C.; die Säure soll beständiger sein als die Aetherschwefelsäure; die Salze sollen getrocknet  $= RO \cdot C_4 H_5 O \cdot S_2 O_6$  oder nach Blondeau  $RO \cdot HO \cdot C_4 (H_4 \cdot S_2 O_5) O$  sein; nähere Untersuchung fehlt. *Fe.*

Sulfätherinsäure, syn. Schwefelätherinschwefelsäure (Bd. IV, S. 557).

Sulfäthylschwefelsäure, syn. Aethyldithionsäure (Bd. I, S. 301).

Sulfamethylan s. Sulfaminsaures Methyloxyd.

Sulfamid von Dumas s. Sulfaminsaures Ammoniumoxyd (S. 422).

Sulfamid von Regnault s. unter Chlorachschwefelsäure Bd. VII, S. 504.

Sulfamidbase. Gentele nimmt in dem Sulfatammon (s. unter Sulfaminsäure S. 422) und in dem Zersetzungsproducte des schwefelsauren Schwefelsuperchlorids durch Ammoniakgas (s. Bd. VII, S. 458), eine Base von der Zusammensetzung  $N_3 H_6 S$  an; er erklärt den Umstand, dass Baryt in diesen Producten Schwefelsäure nicht anzeigt dadurch, dass das Sulfamid eine viel stärkere Base sei als Baryt<sup>2)</sup>. *Fe.*

Sulfamidinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure (Bd. VII, S. 687).

Sulfaminsäure. Die Aminsäure der Schwefelsäure,  $HO \cdot S_2 O_5 \cdot NH_2 = S_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_5 \\ NH_2 \end{smallmatrix} \right\}$  oder  $NH_2 \cdot S_2 O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} O_5 \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$  ist im freien Zustande noch nicht bekannt. Das sogenannte wasserfreie schwefelsaure Ammoniak von H. Rose oder Sulfatammon (Sulfamid von Dumas) ist wohl als die Ammoniumverbindung dieser Säure zu betrachten, als

Sulfaminsaures Ammoniumoxyd, Sulfatammon oder Sulfammon:  $NH_4 O \cdot S_2 O_5 \cdot NH_2$  oder  $NH_2 \cdot S_2 O_4 \left\{ \begin{smallmatrix} O_5 \\ NH_4 \end{smallmatrix} \right\} O_2$ . Diese Verbindung, früher auch als  $HO \cdot SO_2 NH_2$  betrachtet, enthält die Elemente von wasserfreier Schwefelsäure,  $S_2 O_6$ , und trockenem Ammoniakgas,  $N_2 H_6$ , und entsteht, wenn man trockenes Ammoniakgas zu wasserfreier Schwefelsäure leitet, die Schichte der Säure darf nur dünn sein, weil nur auf der Oberfläche die Verbindung erfolgt.

Das Sulfatammon bildet sich daher nur auf der Oberfläche der Säure und muss durch Abkratzen entfernt werden; es enthält leicht freie Schwefelsäure beigemischt, wenn nicht hinreichend mit Ammoniak behandelt wurde.

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXVIII. p. 599; T. XXIX, p. 249, 349.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 145.



Das Product ist ein weisses krytallinisches Pulver, welches bitter schmeckt und vollkommen neutral reagirt, wenn es nicht freies Ammoniak oder freie Schwefelsäure beigemengt enthält; es ist luftbeständig, löst sich in ungefähr 9 Thln. kaltem Wasser ohne sich merkbar zu zersetzen, es ist nicht löslich in Alkohol und wird dadurch nicht verändert. Das trockene Salz wird beim Erhitzen zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und schweflige Säure während schwefelsaures Ammoniumoxyd zurückbleibt.

Durch Platinchlorid wird die Hälfte (zuweilen ein wenig darüber, wohl in Folge von anfangender Zersetzung der Aminsäure) des vorhandenen Stickstoffs als Platinsalmiak gefällt; die reinen und kohlen-sauren Alkalien entwickeln schon in der Kälte Ammoniak, indem sie das Ammoniumoxyd abscheiden.

Die wässrige Lösung des Sulfatammons wird auf Zusatz von Chlorbarium getrübt, die Menge des Niederschlags von schwefelsaurem Baryt, Anfangs gering, nimmt beim Stehen zu, besonders beim Erhitzen mit freier Säure, doch selbst nach längerem Kochen ist die Zersetzung bei Weitem nicht vollständig, so dass sich etwa nur die Hälfte Schwefelsäure regenerirt.

Die Lösung von sulfaminsaurem Ammoniumoxyd giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum wasserhelle hemiëdrische Krystalle des viergliedrigen Systems, die genau die Zusammensetzung des vorigen Salzes haben, daher als Parasulfatammon bezeichnet sind; vielleicht ist es nur das reine sulfaminsaure Ammoniumoxyd, durch die Krystallisation von anhängender Schwefelsäure vollständig befreit. Dieses Salz ist luftbeständig, löst sich etwas leichter als die ursprüngliche Verbindung in Wasser, die Lösung ist neutral, wird durch Chlorplatin gefällt, Barytsalze reagiren nicht sauer darauf, selbst nicht bei längerem Stehen.

Beim Verdampfen der Lösung von Sulfatammon oder Parasulfatammon bildet sich durch Wasseraufnahme ein lösliches und zerfliessliches sulfaminsaures Salz,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{HO}$ ; wegen seiner leichten Löslichkeit krystallisirt es erst beim Verdunsten der Mutterlauge von Parasulfatammon. Es bildet undeutliche Krystalle, die an der Luft bald zerfliessen; das Salz zeigt im Wesentlichen die gleichen Reactionen wie die vorstehenden Verbindungen, nur röthet es schwach Lackmus, und seine Lösung giebt mit Barytsalzen sogleich eine schwache Trübung, beides wohl nur deshalb, weil sich schon eine geringe Menge Schwefelsäure gebildet hat.

Sulfaminsaurer Baryt. Beim Behandeln des in Wasser gelösten sulfaminsauren Ammoniumoxyds mit der genau hinreichenden Menge Barytwasser geht Ammoniak fort, und beim Verdampfen der von schwefelsaurem Baryt abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt ein leicht lösliches Barytsalz.

Sulfaminsaures Methyloxyd, Sulfamethylan:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_2$  oder  $\left. \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$  bildet sich beim Auflösen von schwefelsaurem Methyloxyd in wässrigem Ammoniak, und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung im Vacuum in grossen, sehr leicht zerfliesslichen Krystallen.

Andere Salze der Sulfaminsäure sind noch nicht bekannt. Fe.

Sulfammon s. Sulfatammon (S. 422).

Sulfammonsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure (Bd. VII, S. 685).

Sulfamylsäure, syn. Amyloxydschwefelsäure (Bd. I, S. 795).

Sulfan, Sulphan, nennt Graham das Radical  $\text{SO}_4$ , welches in dem Schwefelsäurehydrat vorhanden ist, wenn man dieses als Wasserstoffverbindung  $\text{H}_2\text{SO}_4$  betrachtet (s. Bd. VII, S. 25 u. 28); Sulfanide sind dann die schwefelsauren Salze.

Sulfanethinsäure, Sulfanetholsäure, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisoïn (s. Bd. II, 1, S. 10, Gerhardt<sup>1)</sup>).

Sulfanide s. unter Sulfan.

Sulfanilsäure (s. Bd. I, S. 1113).

Sulfanisolsäure s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 16.

Sulfantimoniate, Sulfantimonite, die Sulfosalze von Antimonpersulfid (s. Bd. II, 1, S. 134) und Antimonsulfid Bd. II, 1, S. 124).

Sulfarseniate, Sulfarsenite, die Sulfosalze der verschiedenen Arsensulfide (s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 320 u. 325).

Sulfarsin, syn. mit Kakodylsulfuret (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 281).

Sulfasatyd, Zersetzungsproduct des Sulfesatyd durch Kali (s. unter Isatin, Bd. IV, S. 140).

Sulfatammon, syn. Sulfaminsaures Ammoniumoxyd (S. 422).

Sulfate, syn. schwefelsaure Salze.

Sulfatoxygen nannte Graham das Radical  $\text{SO}_4$ , welches man in dem Schwefelsäurehydrat anzunehmen hat, dieses als Wasserstoffsäure betrachtend.

Sulfazalsäure nennt Berzelius die Sulfazilinsäure.

Sulfazidinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure (Bd. VII, S. 684).

Sulfazilinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure (Bd. VII, S. 683).

Sulfazinige Säure s. unter Schwefelstickstoffsäure (Bd. VII, S. 681).

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 267.

Sulfazinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure (Bd. VII, S. 680).

Sulfazobenzoylwasserstoff, Zersetzungsproduct von Benzoylwasserstoff durch Schwefelammonium (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 930).

Sulfazotinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure (Bd. VII, S. 681).

Sulfesatyd, Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Isatin (s. d. Art. Bd. IV, S. 139).

Sulfessal, Product der trockenen Destillation von Benzoylsulphhydrat (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 933).

Sulphhydrate s. unter Sulfide (S. 425 u. 429).

Sulphhydrochinon s. unter Chinon.

Sulphhydrometer nannte Dupasquier<sup>1)</sup> ein graduirtes Glasrohr zum Abmessen filtrirter Jodlösung, mit der er Schwefelwasserstoff bestimmte (vergl. Analyse, volumetrische, Bd. I, S. 917).

Sulphhydrüre hat man die Sulphhydrate genannt, weil die Bezeichnung „Hydrat“ eigentlich für die Verbindungen des Wassers vorbehalten werden sollte.

Sulfide; Sulfurete, Sulfobasen und Sulfosäuren, Schwefelmetalle zum Theil. Unter Sulfiden begreift man im weitesten Sinne alle Verbindungen, in welchen der Schwefel als elektronegativer Bestandtheil auftritt. Diese Sulfide zeigen nun eine so ausserordentliche Analogie, einen so vollständigen Parallelismus mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dass sich wie bei diesen, eine Eintheilung in Säuren und Basen, ganz von selbst ergibt. Erstere heissen Sulfide im engeren Sinne oder Sulfosäuren, hieher gehören die Sulfide von Wasserstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und anderen, letztere sind die Sulfurete oder Sulfobasen, es sind die Sulfide vieler Metalle, namentlich derjenigen, deren Oxyde starke Basen sind. Ein elektropositives Element, welches mit einer bestimmten Anzahl von Sauerstoffäquivalenten eine Sauerstoffsäure bildet, erzeugt meistens auch mit derselben Anzahl Schwefeläquivalente eine Sulfosäure. In gleicher Weise correspondiren die Sauerstoffatome der Sauerstoffbase mit der Anzahl der Schwefelatome in der Sulfobase desselben Elementes. Gerade wie bei den Sauerstoffverbindungen ein allmäliger Uebergang von Säure zu Base stattfindet, so ist dieses auch bei den Sulfiden der Fall. Die in der Mitte stehenden Schwefelverbindungen verhalten sich gegen stärker basische wie Sulfosäuren, und gegen stärker saure wie Sulfobasen. Durch Vereinigung der Sulfosäuren und Sulfobasen entstehen im Allgemeinen die Sulfosalze. Sulphhydrate sind Verbindungen der Metallsulfurete mit Schwefelwasserstoff; Mercaptane sind Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit den Sulfureten der homo-

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 310; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXI, S. 124; Bd. XXIX, S. 395.



logen Aetherradiale, wie Methyl, Aethyl u. s. w. Wird der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes in diesen Verbindungen durch ein Metall ersetzt, so entstehen die Mercaptide.

Was die Verbindungen der Metalloide mit Schwefel betrifft, in welchen der letztere die Rolle eines elektronegativen Elementes spielt, so ist ihre Anzahl im Vergleiche mit den Schwefelmetallen nur sehr gering; auch zeigen sie in Bezug auf Bildungsweise, Eigenschaften und chemisches Verhalten bei Weitem nicht jene Uebereinstimmung unter einander, welche uns bei den Schwefelmetallen entgegentritt. Nirgends aber ist der durchgehende Parallelismus dieser Verbindungen mit den correspondirenden Sauerstoffverbindungen zu verkennen, wenn man dem Schwefel auch in manchen Verbindungen, wie z. B. in denjenigen, welche er mit Stickstoff und den Haloïden eingeht, die Rolle eines elektropositiven Elementes vindicirt. Da sich hier Allgemeines nicht sagen lässt, haben wir auf die einzelnen Verbindungen bei den betreffenden Elementen (z. B. Phosphor, Bor, Silicium, Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w.) zu verweisen.

Die äusserst zahlreichen Verbindungen des Schwefels mit elektropositiven Elementen entstehen häufig durch unmittelbare Vereinigung der Elemente, theils schon bei gewöhnlicher, theils erst in erhöhter Temperatur.

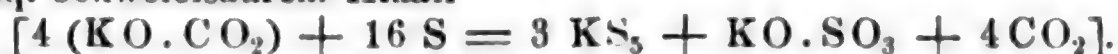
Was zuerst die Schwefelmetalle betrifft, so findet sich eine beträchtliche Anzahl derselben fertig gebildet in der Natur vor, von welchen viele wegen der technischen Wichtigkeit der darin enthaltenen Metalle durch Bergbau zu Tage gefördert und hüttenmännisch verarbeitet werden. Sie führen die mineralogischen Namen: Kiese, Glanze und Blenden. Die Kiese sind durch eine bedeutende Härte, unvollkommenen Metallglanz, helle Farben (Messinggelb, Graugelb ins Weisse) und unvollkommene Spaltbarkeit charakterisirt. Die Glanze zeigen im Allgemeinen ein sehr hohes specifisches Gewicht, vollständigen Metallglanz, eine graue bis schwarze Farbe, sind dabei milde und vollkommen spaltbar. Die Blenden sind meistens spaltbar, weich, besitzen blätteriges Gefüge, dabei Demantglanz und sind vorzugsweise grau, roth oder gelb gefärbt.

Die Schwefelmetalle enthalten häufig auf 1 Aeq. Metall 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Schwefel und 2 Aeq. Metall auf 1, 3 oder 5 Aeq. Schwefel. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass für jede Sauerstoffverbindung eines Metalles eine entsprechende Schwefelverbindung existirt; häufig sogar vereinigt sich der Schwefel mit einem Metalle in einer grösseren Anzahl von Verhältnissen als der Sauerstoff, wie bei Eisen, Arsen, Kalium u. s. w., während auf der andern Seite die der Chromsäure, Mangansäure und Uebermangansäure entsprechenden Sulfide noch nicht bekannt sind.

Die künstliche Bildung der Schwefelmetalle erfolgt auf mannigfache Art. In manchen Fällen reicht schon blosses Zusammenreiben des Schwefels mit dem Metalle bei gewöhnlicher Temperatur hin, die Vereinigung beider zu bewirken, so z. B. bei Anwendung von fein vertheiltem Kupfer oder von Natrium. Andere Metalle, wie Mangan, Zinn, Blei, Nickel, vereinigen sich erst beim Siedepunkte des Schwefels damit und verbrennen im Schwefeldampfe zu Schwefelmetallen. Bei noch anderen, wie bei Blei, findet die Vereinigung erst in der Glühhitze statt. Der Verbindungsact ist hierbei meistens

von einer lebhaften Feuererscheinung begleitet. Da die Temperatur, bei welcher sich der Schwefel mit den meisten Metallen vereinigt, über seinem Schmelzpunkte liegt, so bringt man, um das Verdampfen des Schwefels zu verhüten, den letzteren in den untern Theil des Tiegels, die Metallseile darüber, umgiebt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit todtten Kohlen und legt alsdann glühende darauf. Auf diese Weise verbreitet sich die Hitze von oben nach unten, und der aufsteigende Schwefeldampf kommt dann mit dem bereits hinreichend erhitzten Metalle in Berührung. Man kann auch bei derselben Art zu erhitzen so verfahren, dass man auf den Boden des Tiegels eine Lage Schwefel und darüber das Gemenge der Metallseile mit Schwefel bringt; oder endlich man erhitzt das Metall in einer Röhre zum Glühen und leitet die Schwefeldämpfe darüber.

Schwefelmetalle entstehen ferner beim Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel. Ein Theil des letzteren vereinigt sich hierbei mit dem Sauerstoff des Metalloxydes zu unterschwefliger Säure, oder schwefliger Säure oder Schwefelsäure, während sich der andere Theil auf das Metall wirft. So liefern alle fixen Alkalien sowie deren Kohlensäuresalze beim Glühen mit Schwefel ein Gemenge von 3 Aeq. Polysulfuret und 1 Aeq. schwefelsaurem Alkali



Erhitzt man dagegen Kalisalz und Schwefel nur gelinde mit einander, so resultirt ein Gemenge von unterschwefligsaurem Salze mit Schwefelmetall ( $3 \text{KO} + 12 \text{S} = \text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2 \text{KS}_3$ ). In anderer Weise äussert sich die Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde der Schwermetalle, wenn beide mit einander erhitzt werden. Hierbei findet eine Entwicklung von schwefliger Säure statt, indem die Oxyde entweder ihren sämmtlichen Sauerstoff an einen Theil des Schwefels abtreten und sich dann mit dem andern zu Schwefelmetall vereinigen ( $2 \text{PbO} + 3 \text{S} = 2 \text{PbS} + \text{SO}_2$ ); oder es bleibt ein Theil des Metalloxyds unzersetzt, in der Regel die Hälfte, und bildet mit dem Schwefel ein Oxy-sulfuret.

Manche Metalloxyde erleiden keine Veränderung durch blosses Glühen mit Schwefel, werden aber sehr leicht in Schwefelmetalle verwandelt, wenn man sie zusammen erhitzt mit den höheren Schwefelungsstufen der Alkalimetalle, den Schwefellebern, oder mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Schwefel. Gleichzeitig entsteht hierbei schwefelsaures Alkali. Auf diese Weise gelingt es z. B., die Sulfide von Chrom, Cer, Uran, Gold u. a. darzustellen.

Die Bildung von Schwefelmetallen erfolgt ferner bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdämpfen auf Metalloxyde in erhöhter Temperatur. Entweder leitet man die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffes über das glühende Metalloxyd: Chromoxyd, Uranoxyd, Ceroxyd, Tantalsäure, Titansäure u. s. w., wobei sich der Kohlenstoff mit dem Sauerstoffe des Oxydes vereinigt und der Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs tritt (Berzelius), oder man erhitzt, nach Schlagdenhauffen<sup>1)</sup>, in Wasser suspendirte Metalloxyde mit ihrem doppelten Gewichte Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 200° C., oder die wasserfreien Oxyde mit derselben Substanz auf 250° C. Die so erhal-

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1856, S. 637; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 293, 1857, S. 87.

tenen Schwefelmetalle sind oft krystallinisch wie die natürlich vorkommenden; namentlich lassen sich auf diese Weise Grauspiessglanzerz, Bleiglanz und Schwefelkies krystallisirt nachbilden. Auch die wässerigen Lösungen verschiedener Metallsalze, so wie wasserfreie Salze geben mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° bis 250° C. erhitzt, Schwefelmetall, während die Säuren der Salze nebst der gebildeten Kohlensäure frei werden.

Die gewöhnlichste und am häufigsten angewandte Bildungsweise der Metallsulfide besteht in der Zersetzung von Metalloxyden durch Schwefelwasserstoff. Entweder leitet man in diesem Falle Schwefelwasserstoff über das erhitzte Metalloxyd, oder man suspendirt das Metalloxyd in Wasser, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit. In den meisten Fällen sättigt man jedoch die Auflösungen der schweren Metalloxydsalze oder die Salze der Metallsäuren durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Auf diese Weise schlagen sich, auch selbst wenn eine nur nicht zu concentrirte stärkere Säure im Ueberschusse zugegen ist, die Sulfide von Molybdän, Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer nieder. In anderen Fällen scheiden sich die Schwefelverbindungen erst dann aus, wenn man die Lösung durch ein Alkali neutral oder alkalisch gemacht hat. Anstatt des Schwefelwasserstoffes kann man zur Fällung eines schweren Metalloxydsalzes auch die Lösung eines Schwefelalkalimetalles verwenden. Je nachdem letzteres 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Schwefel enthält, tritt eine verschiedene Anzahl Schwefeläquivalente an das schwere Metall, und da sich dieses nicht in allen Verhältnissen mit Schwefel vereinigt, so kann noch freier Schwefel neben dem Schwefelmetalle mit niederfallen.

Endlich besitzen wir in der reducirenden Wirkung, welche der Wasserstoff und die Kohle auf unterschwefligsaure, schwefligsaure oder schwefelsaure Salze in der Glühhitze ausüben, noch ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelmetallen. So verwandelt sich z. B. das schwefelsaure Kali beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in Einfach-Schwefelkalium und Wasser:  $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 4 \text{H} = \text{KS} + 4 \text{HO}$ , so das schwefelsaure Bleioxyd durch Glühen mit Kohle in Schwefelblei und Kohlensäure:  $\text{PbO} \cdot \text{SO}_3 + 2 \text{C} = \text{PbS} + 2 \text{CO}_2$ , und so in vielen anderen Fällen. Nach Beobachtungen von Malaguti und J. Durocher <sup>1)</sup> ist die Bildung von Schwefelkies in den heutigen Meeresablagerungen sehr verbreitet und kann nur durch Reduction von schwefelsauren Salzen, welche mit in Verwesung begriffenen organischen Resten in Berührung sind, bedingt sein.

Die Alkalimetalle vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel; die Verbindungen sind farblos, oder zeigen eine rothe gelbliche oder braune Farbe; sie sind in Wasser und Alkohol löslich, ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließen; bisweilen können dieselben auch aus Lösungen krystallisirt erhalten werden und enthalten dann Krystallwasser. Ihre wässerigen Lösungen reagiren alkalisch. Die Einfach-Alkalimetallsulfurete lösen sich in Wasser zu einer anfangs farblosen Flüssigkeit, welche sich jedoch allmählig an der Luft gelb färbt, und dann dieselbe Farbe hat, wie die Lösungen der Polysulfurete. Die farblose Auflösung der Einfach-Schwefelmetalle nimmt im concentrirten

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXXIV, p. 695; Jahresber. f. 1852, S. 928.



Zustande, besonders in der Wärme, gepulverten Schwefel auf, wobei sie sich in Folge der Bildung von Polysulfuret gelb färbt. Die wässerigen Lösungen dieser Schwefelmetalle werden fast durch alle Säuren, selbst durch die schwächsten, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Lösungen der ganz reinen Einfach-Schwefelmetalle dürfen hierbei nicht durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt werden, was bei Gegenwart von Polysulfureten der Fall ist; behandelt man aber die Lösung eines Polysulfurets mit einer Säure, so entsteht jedesmal sofort ein weisser Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel (Schwefelmilch), dessen Menge je nach der Schwefelungsstufe des Alkalimetalls verschieden ist. Setzt man die Auflösung eines Polysulfurets nach und nach tropfenweise zu concentrirter Chlorwasserstoffsäure, unter öfterm Umrühren, so scheidet sich, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, Wasserstoffschwefel ab (s. Bd. VII, S. 702). — Der atmosphärischen Luft ausgesetzt, erleiden die Auflösungen der Alkalimetallsulfurete eine zweifache Zersetzung, indem eines Theils die Kohlensäure eine schwache Schwefelwasserstoffgasentbindung verursacht, anderen Theils aber der atmosphärische Sauerstoff oxydirend darauf einwirkt und die Bildung von unterschwefligsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Alkali veranlasst.

Die Sulfurete der Erdalkalimetalle zeigen in ihren Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit denen der Alkalimetallsulfurete. Sie lösen sich indessen in Wasser weit schwieriger, und nicht ohne zu zerfallen in Sulphydrat und das Hydrat der alkalischen Erde. Ersteres ist bei weitem leichter löslich, als das Oxydhydrat, welches letztere daher zurückbleibt oder für sich auskrystallisirt, oder mit dem Sulphydrat verbunden krystallisirt (s. z. B. Bariumsulfuret, Bd. II, 1, S. 662). Die Auflösung färbt sich bald, besonders bei Luftzutritt, gelb, indem sich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs oxydirt und das Einfach-Schwefelmetall sich mit dem Schwefel zu einem Polysulfuret verbindet.

Die Sulphydrate sind farblose und grösstentheils krystallisirbare Verbindungen der Alkalimetallsulfurete mit Schwefelwasserstoff. Sie lassen sich bei Luftabschluss unzersetzt zur Trockne verdampfen, oder zerfallen, wie das Magnesiumsulphydrat, in entweichenden Schwefelwasserstoff und zurückbleibendes Oxyd. Ihre wässrige Lösung verwandelt sich beim Kochen mit Schwefel in Polysulfuret unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Sie werden von allen Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Von den Einfach-Schwefelalkalimetallen unterscheiden sich die Sulphydrate durch ihr Verhalten gegen neutrales schwefelsaures Manganoxydul, Eisenoxydul und Zinkoxyd. Sie entwickeln nämlich, wenn man sie mit den Lösungen der genannten Salze versetzt, Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung von Schwefelmetall:  $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KS} \cdot \text{HS} = \text{FeS} + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HS}$ , während die Lösungen der Einfach-Schwefelalkalimetalle durch die obigen Salze ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas gefällt werden:  $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KS} = \text{FeS} + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$ .

Die eigentlichen Erden, sowie einige der Oxyde der Schwermetalle werden nur äusserst schwierig, und auf Umwegen, in Schwefelmetalle verwandelt, und ihre Sulfurete werden schnell durch Wasser unter Bildung von Oxydhydrat und Schwefelwasserstoff zerlegt; durch Schwefelwasserstoff werden die neutralen Auflösungen ihrer Salze da-

her nicht verändert, und Schwefelammonium fällt daraus in den meisten Fällen nur Oxydhydrate.

Die meisten Verbindungen des Schwefels mit den Schwermetallen sind in Wasser und in Auflösungen von Salzen ganz unlöslich; nur Schwefelmolybdän, Schwefelwolfram und Schwefelarsen lösen sich, nach Berzelius, im fein vertheilten Zustande etwas in Wasser. Daher kommt es, dass man sich in der analytischen Chemie vorzugsweise des Schwefelwasserstoffgases und Schwefelammoniums bedient, um aus den Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde diese als Schwefelmetalle niederzuschlagen, weil selbst in den meisten Fällen die geringsten Spuren von aufgelösten Metalloxyden gefällt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Schwefelmetalle haben oft ganz gleiche Zusammensetzung mit den in der Natur vorkommenden oder auf trockenem Wege erzeugten Schwefelmetallen, und unterscheiden sich von diesen nur durch ihren amorphen Zustand und feine Vertheilung, in Folge dessen sie oft leicht oxydirbar sind.

Gegen Chlorwasserstoffsäure zeigen die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle ein verschiedenes Verhalten; die meisten derselben entwickeln, wenn sie im fein vertheilten Zustande mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen werden, Schwefelwasserstoffgas. Dies ist namentlich bei denjenigen Schwefelmetallen der Fall, deren Metalle mit Hülfe einer verdünnten Säure das Wasser leicht zersetzen, wie Schwefeleisen und Schwefelmangan; bei weitem schwieriger werden Schwefelzink, und fast gar nicht Schwefelnickel und Schwefelkobalt auf diese Weise zersetzt. Indessen werden doch auch solche Schwefelmetalle, wie Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelkadmium und Schwefelzinn, deren Radicale das Wasser bei Gegenwart einer Säure nur sehr schwierig oder gar nicht zersetzen, wenn man dieselben im fein gepulverten Zustande mit heisser concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, oft ganz vollständig und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Enthält das Schwefelmetall gerade soviel Schwefel, als erforderlich ist, um mit dem Wasserstoff der zersetzten Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff zu bilden, so scheidet sich gar kein Schwefel ab, wie dies z. B. bei dem Einfach-Schwefeleisen und Dreifach-Schwefelantimon der Fall ist. Enthalten jedoch die Schwefelmetalle mehr Schwefel, als zur Bindung des freiwerdenden Wasserstoffs erfordert wird, so scheidet sich jener überschüssige Schwefel ab, z. B. bei Schwefelkies, Antimonpersulfid u. s. w. — Manche Schwefelmetalle lösen sich schon in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, sowie in anderen verdünnten Säuren leicht auf, während andere, wenn die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss enthält, ganz unlöslich in diesen verdünnten Säuren sind, wenn sie auch von der concentrirten Chlorwasserstoffsäure ziemlich leicht zersetzt werden. Verdünnte Schwefelsäure verhält sich in den meisten Fällen ganz ebenso wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Hiernach kann man die Schwefelmetalle, welche in Wasser unlöslich sind, in zwei ziemlich scharf getrennte Abtheilungen bringen, je nachdem sie aus den verdünnten sauren Lösungen durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff gefällt werden oder nicht; im letzteren Falle erfolgt die Fällung jedenfalls aus alkalischen, bisweilen auch theilweise aus neutralen Auflösungen (vergl. unter Schwefelwasserstoff, Bd. VII, S. 699).

Bei der Fällung eines Metalloxydes der ersten Abtheilung aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall wird in den meisten Fällen schon gleich zu Anfang reines Schwefelmetall niedergeschlagen, so dass der zuerst gebildete Niederschlag dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aussehen hat, als der gegen Ende der Operation entstehende. Eine Ausnahme hiervon machen namentlich die Quecksilberoxydsalze, sowie die Lösungen des Quecksilberchlorids, Quecksilberbromids und Quecksilberfluorids. Beim Einleiten einer geringen Menge von Schwefelwasserstoffgas in die Lösungen der genannten Verbindungen entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, welcher längere Zeit in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und aus einer unlöslichen Verbindung des entstandenen Schwefelquecksilbers mit noch unzersetztem Quecksilbersalz besteht. In dem Maasse, als bei längerem Durchleiten des Schwefelwasserstoffs sich die Menge des Schwefelquecksilbers vermehrt, durchläuft der Niederschlag alle Farben von Weiss bis zu Schwarz; letzteres ist die Farbe des reinen Schwefelquecksilbers. Aehnlich verhält sich eine Lösung von Chlorblei. — Im Allgemeinen werden die Metalloxyde dieser Abtheilung, welche starke Basen sind, durch Schwefelwasserstoff leichter und schneller gefällt, als diejenigen, welche den Charakter der Säuren besitzen. Die Fällung der letzteren geschieht erst dann vollständig, wenn man die mit Schwefelwasserstoffgas übersättigte Flüssigkeit so lange bedeckt hat stehen lassen, bis sich der Geruch ziemlich verloren hat, oder noch schneller, wenn man während des Einleitens des Gases die Flüssigkeit erwärmt. Ein Zusatz einer verdünnten Säure begünstigt die Abscheidung des Schwefelmetalls. Es gehören hierher die Lösungen des Zinnoxydes, der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons, besonders aber die Lösungen der arsenigen Säure und Arsensäure. Letztere widersteht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases besonders sehr hartnäckig. — Ein grosser Theil der zu dieser Abtheilung gehörigen Schwefelmetalle ist in Schwefelammonium so unlöslich, dass dasselbe ebenso gut als Fällungsmittel dienen kann, während andere, besonders solche, deren entsprechende Sauerstoffverbindungen mehr die Rolle der Säuren spielen, aus neutralen oder alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium nicht gefällt werden können, weil die gebildeten Schwefelmetalle in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mehr oder weniger löslich sind, unter Bildung leicht löslicher Sulfosalze. Hiernach zerfällt diese Abtheilung wieder in zwei Gruppen, je nachdem die Schwefelmetalle in Schwefelammonium löslich oder unlöslich sind (s. Bd. VII, S. 699).

Die Schwefelmetalle der zweiten Abtheilung, welche aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, entstehen gleichfalls, wenn man die neutralen Lösungen dieser Metalloxyde mit Schwefelammonium oder einem andern alkalischen Schwefelmetalle versetzt. Man verfährt daher bei der Fällung dieser Schwefelmetalle in der Weise, dass man die Auflösung des Oxyds, im Falle sie sauer reagirt, durch ein Alkali, am besten durch Ammoniak, neutral oder alkalisch macht, und dann Schwefelammonium zusetzt. Ein etwa durch den Ueberschuss des Ammoniaks entstehender Niederschlag von Oxydhydrat verwandelt sich im frisch gefällten Zustande, auf Zusatz der nöthigen Menge von Schwefelammonium, sehr leicht und vollständig in Schwefelmetall. Ein Ueberschuss des Schwefelammoniums hat insofern keinen Nachtheil, als die meisten dieser Schwefelmetalle fast



unlöslich in dem Fällungsmittel sind (Schwefelnickel macht eine Ausnahme). Nur einige wenige Schwefelmetalle dieser Abtheilung, wie Schwefelzink, welche in Säuren schwer löslich sind, können auch aus neutralen Lösungen, jedoch nur theilweise, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden; die Fällung hört auf, sobald eine grössere Menge Säure nach und nach frei geworden ist, welche nun die fernere Bildung des Schwefelmetalls verhindert. Sind hingegen die Metalloxyde an schwache organische Säuren gebunden, so können dieselben bisweilen sogar vollständig aus ihren neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. So wird aus einer mit Essigsäure selbst angesäuerten Lösung von essigsaurem Zinkoxyd alles Zink als Schwefelzink niedergeschlagen, während Nickel und Kobalt auch nur aus ganz neutralen Auflösungen ihrer essigsauren Salze vollständig gefällt werden können. — Die aus dieser Abtheilung durch Schwefelammonium gefällten Schwefelmetalle lösen sich, mit Ausnahme des Schwefelnickels und Schwefelkobalts, in verdünnten Säuren leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf; letztere werden nur durch Salpetersäure oder Königswasser gelöst. Die Auflösung des Schwefelzinks gelingt nur durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, nicht aber durch verdünnte Säuren.

Leitet man Wasserdampf über stark glühende Schwefelverbindungen der schweren Metalle, so zerfallen dieselben häufig in Schwefelwasserstoff und Metalloxyd, welches letztere sich dann oft noch mit dem übrigen Schwefelmetall in Metall und schweflige Säure zersetzt (Regnault). Einige der hierher gehörigen Schwefelmetalle verlieren für sich erhitzt ihren Schwefel in höherer Temperatur, wie Schwefelgold, Schwefelplatin u. s. w., andere dagegen halten denselben noch bei den höchsten Temperaturen zurück, wie das Schwefelzink, noch andere verlieren dabei nur einen Theil ihres Schwefels und verwandeln sich in niedrigere Schwefelungsstufen (Zinnsulfid, Schwefelkies). Die Schwefelverbindungen der Schwermetalle erleiden bei gewöhnlicher Temperatur durch trockenes Sauerstoffgas keine Veränderung, in feuchter Luft verwandeln manche sich in schwefelsaure Salze, so Schwefelkupfer, Schwefelmangan, Schwefeleisen u. a. — Schwefelquecksilber lässt sich selbst bei 100° C. ohne Zersetzung trocknen. In höherer Temperatur dagegen werden viele Schwefelmetalle durch freien Sauerstoff in schweflige Säure und Metall (Schwefelsilber), oder in schweflige Säure und Oxyd zerlegt (die Sulfide von Antimon, Wismuth, Zinn, Eisen).

Die Alkalien zersetzen, sowohl auf trockenem als auf nassem Wege viele dieser Schwefelmetalle, indem sich Alkalimetallsulfuret bildet und ein Oxyd des Schwermetalls, welche beide sich manchmal zu neuen Verbindungen vereinigen.

Schwefelantimon, Schwefelwismuth, Schwefelzinn, Schwefelkupfer, Schwefelsilber u. a. werden, nach H. Rose, in der Glühhitze durch Wasserstoffgas in reines Metall und Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Andere Schwefelmetalle, die sich bei Luftzutritt zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydiren, geben in Wasserstoffgas bei Ueberschuss von Schwefel erhitzt, reine Sulfide von constanter Zusammensetzung wenn man in Wasserstoffgas erkalten lässt; so bleibt bei Mangan Mangansulfuret  $MnS$ , bei Eisen Eisensulfuret  $FeS$ , bei Zink das Sulfuret  $ZnS$ , bei Blei das Sulfuret  $PbS$ , bei Kupfer bleibt

Halbschwefelkupfer  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Rose <sup>1)</sup> benutzt dieses Verhalten bei der quantitativen Analyse zur Bestimmung der genannten Metalle als Sulfide. Kadmium, Kobalt, Nickel, Wismuth geben in der angegebenen Weise behandelt, keine constante Verbindungen, lassen sich daher nicht so bestimmen.

Gegen Königswasser und Salpetersäure zeigen die sämmtlichen Schwefelmetalle ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten. Kocht man dieselben im gepulverten Zustande anhaltend mit Königswasser, so findet eine mehr oder minder vollständige Oxydation statt, indem das Metall weit früher und rascher als der Schwefel oxydirt wird. In der Regel löst sich das gebildete Oxyd in der Säure auf, nur in den Fällen nicht, wo dasselbe mit der Chlorwasserstoffsäure oder der entstandenen Schwefelsäure eine unlösliche oder schwerlösliche Verbindung bildet, wie Silber oder Blei. Die Farbe des in Folge der langsameren Oxydation sich ausscheidenden freien Schwefels ist anfangs gewöhnlich grau gefärbt durch noch unzersetztes Schwefelmetall; durch längeres Kochen oder Digeriren wird indessen die Farbe rein gelb. Zur vollständigen Oxydation des Schwefels muss das Schwefelmetall gewöhnlich sehr lange mit Königswasser digerirt, und dieses mehrmals erneuert werden. Am besten gelingt diese vollständige Oxydation, wenn man das möglichst fein gepulverte Schwefelmetall mit sehr starkem Königswasser bei so gelinder Wärme digerirt, dass sich der Schwefel nicht zusammenballen und schmelzen kann (s. unter Schwefel, Bestimmung, Bd. VII, S. 439). — Fast dieselbe Wirkung wie Königswasser übt Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali auf die Schwefelmetalle aus. Diese Oxydationsmethode ist besonders in den Fällen sehr zu empfehlen, wo die Gegenwart eines Kalisalzes ohne Nachtheil ist (Bd. VII, S. 440).

Chlor erzeugt mit vielen Schwefelmetallen, zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Erwärmen, Chlorschwefel und Chlormetall (Bd. VII, S. 444).

Gewöhnliche Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht wirkt im Ganzen minder energisch als Königswasser und es bedarf einer länger andauernden Digestion in höherer Temperatur, bis der sich abscheidende Schwefel eine reine gelbe Farbe angenommen hat. In den meisten Fällen wird das oxydirte Metall vollständig von der Salpetersäure aufgelöst; bei der Behandlung von Schwefelantimon und Schwefelzinn dagegen mit Salpetersäure bleibt neben dem Schwefel auch Antimonoxydsalz oder Zinnoxidhydrat zurück. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelblei wird ein Theil des letzteren in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt und bleibt ungelöst neben dem Schwefel zurück, während ein anderer Theil des Bleioxyds als salpetersaures Salz in Lösung geht. Schwefelquecksilber erleidet beim Digeriren mit gewöhnlicher Salpetersäure so gut wie keine Veränderung, löst sich aber in Königswasser. — Concentrirte rauchende Salpetersäure wirkt noch viel energischer als Königswasser. Giesst man dieselbe auf sehr fein gepulvertes trockenes Schwefelmetall, so ist die Einwirkung zuweilen von einer deutlichen Feuererscheinung begleitet; gewöhnlich ist die Oxydation so vollständig, dass das Schwefelmetall geradeauf in schwefelsaures Salz verwandelt wird (Bd. VII, S. 439). Gr.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CX, S. 120.

Sulfindylinsäure, Sulfindigotinsäure, Sulfindylsäure, syn. Indigblauschwefelsäure s. Bd. IV, S. 47.

Sulfisatanige Säure. Zersetzungsproduct des Sulfesatyds durch schwefligsaure Salze (Bd. IV, S. 140).

Sulfisatin, identisch mit Sulfesatyd (s. Bd. IV, S. 139).

Sulfobenzamid. Zersetzungsproduct des Sulfobenzoylchlorids mit Ammoniak (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 854).

Sulfobenzaminsäure. Die Aminsäure der Sulfobenzoësäure entsteht aus dem Sulfobenzamid (2. Aufl. Bd. III, 1, S. 855) und, nach Engelhardt, auch bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril<sup>1)</sup>.

Sulfobenzoylwasserstoff entsteht aus Bittermandelöl durch Schwefelammonium (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 930).

Sulfocarbamid. Die neutrale, dem Carbamid entsprechende Sulfoverbindung  $C_2H_4N_2S_2$  oder  $\begin{matrix} C_2S_2 \\ H_4 \end{matrix} \left\{ N_2 \right.$  enthält die Elemente von Ammoniak und Kohlensulfid minus Schwefelwasserstoff,  $2(CS_2 + NH_3) = C_2S_2 \cdot H_4N_2 + 2HS$ , und entsteht neben Ammonium-Kohlensulfid bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Schwefelkohlenstoff (s. Bd. IV, S. 529).

Die Verbindung ist für sich nicht bekannt; sie geht leicht in das isomere Ammoniumrhodanür,  $NH_4 \cdot CyS_2$ , über.

Sulfocarbaminsäure. Die der Carbaminsäure entsprechende Sulfosäure,  $C_2H_3NS_4 = HS \cdot (C_2S_3 \cdot NH_2)$  oder  $\begin{matrix} NH_2 \cdot C_2S_2 \\ H \end{matrix} \left\{ S_2 \right.$ , enthält die Elemente des Ammoniaks  $NH_3$  und der Sulfokohlensäure  $C_2S_4$ .

Die Ammoniumverbindung dieser Säure wird neben verschiedenen anderen Producten in wechselndem Verhältniss erhalten bei Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung; durch Zersetzung der Ammoniumverbindung können andere Metallverbindungen dargestellt werden; die freie Sulfocarbaminsäure ist noch nicht bekannt.

Sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret,  $NH_4S \cdot C_2S_3 \cdot NH_2$  oder  $\begin{matrix} NH_2 \cdot C_2S_2 \\ NH_4 \end{matrix} \left\{ S_2 \right.$ , ist von Zeise zuerst dargestellt und von ihm seinen Bestandtheilen nach als Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanammonium,  $NH_4 \cdot C_2NS_2 \cdot HS$  oder  $NH_4S \cdot C_2NHS_2$ , bezeichnet. Debus<sup>2)</sup> erkannte diesen früher als Ammoniumsulfocyanhydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 749) ausführlich beschriebenen Körper als die Ammoniumverbindung der Sulfocarbaminsäure.

Die wässrige Lösung dieser Verbindung wird durch viele Metallsalze gefällt, die weissen oder gelblichen Niederschläge sind unlöslich in Wasser und Alkohol, zum Theil auch in verdünnten Säuren, sie wer-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 343.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 26.



den durch Erhitzen mit Wasser oder wässerigen Alkalien zersetzt, indem sich Schwefelmetall bildet, wobei die Sulfocarbaminsäure zerfällt in Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoff; eine ähnliche Zersetzung erleiden die sulfocarbaminsauren Salze auch langsam im trockenen Zustande besonders beim Erwärmen.

Sulfocarbaminsaures Bleisulfuret,  $\text{PbS} \cdot \text{C}_2\text{S}_3\text{NH}_2$  oder  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Pb} \\ \text{S}_2 \end{array} \right.$ , wird durch Fällen der Ammoniumverbindung mit essigsaurem Blei erhalten; der Niederschlag ist weiss, wird beim Trocknen aber röthlich. Das Salz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, es bildet sich Schwefelblei und Rhodanwasserstoff; ähnliche Zersetzung erleidet es beim Kochen mit Kalilauge.

Sulfocarbaminsaures Kupfersulfuret,  $\text{CuS} \cdot \text{C}_2\text{S}_3\text{NH}_2$  oder  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} \\ \text{S}_2 \end{array} \right.$ , ist durch Fällen der Ammoniumverbindung dargestellt ein gelber Niederschlag.

Sulfocarbaminsaures Zinksulfuret,  $\text{ZnS} \cdot \text{C}_2\text{S}_3\text{NH}_2$  oder  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{S}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{S}_2 \end{array} \right.$ , bildet sich aus der Ammoniumverbindung, wenn deren Lösung so lange mit schwefelsaurem Zinkoxyd versetzt wird, bis sich der Niederschlag nicht mehr löst; es fällt dann die Zinkverbindung als ein weisses Pulver nieder.

Das sulfocarbaminsaure Ammoniumsulfuret giebt ferner mit arseniger Säure einen weissen allmähig gelb werdenden Niederschlag. Schwefelsaures Kadmiumoxyd wird gelblich weiss gefällt, der Niederschlag ist in Salzsäure löslich. Aehnlich verhalten sich Antimonperchlorid und Zinnchlorür.

Quecksilberchlorid wird weiss gefällt; salpetersaures Wismuthoxyd giebt einen gelben in Salzsäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Schwefelsaures Nickeloxydul giebt einen gelbgrünen Niederschlag, der in Ammoniak und Salzsäure löslich ist. Aehnlich verhält sich der Niederschlag mit Kobaltoxydulsalz. Platinchlorid giebt einen gelbbraunen Niederschlag; salpetersaures Uranoxyd eine blutrothe Flüssigkeit ohne Niederschlag. Aus einem Gemenge von schwefelsaurem Chromoxyd und sulfocarbaminsaurem Ammonium scheiden sich beim Stehen zuerst kleine Krystalle ab, die Chrom und Schwefel enthalten; später setzt sich eine braune Substanz ab. Fe.

**Sulfocarbammoniumbisulfuret.** Das Zersetzungsproduct von sulfocarbaminsaurem Ammonium durch Chlor oder Eisenoxydsalz, Hydranzothin von Zeise genannt, lässt sich als das Bisulfuret des Sulfocarbammoniums ( $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{S}_2$ ) ansehen, und ist dann  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{S}_2) \text{S}_2$  (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 750).

**Sulfocarbanilid**, das Product der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin (Bd. I, S. 1093).

**Sulfocarbonate**, syn. Kohlensulfidsalze (Bd. IV, S. 532).

**Sulfochininsäure**, **Sulfocinchoninsäure**, Producte der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinin und Cinchonin (s. d. Art.).

Sulfocyan, syn. Schwefelecyan (Bd. VII, S. 461).

Sulfocyanate, syn. Sulfocyanide (Bd. VII, S. 468).

Sulfocymolsäure, Sulfocymylsäure, s. unter Cymol.

Sulfoform, syn. Formylsulfid (Bd. III, S. 191.)

Sulfoglutinsäure nennt Berzelius ein Zersetzungsproduct des Naphtalins durch wasserfreie Schwefelsäure (s. unter Naphtalin Bd. V, S. 439).

Sulfohydrochinon s. unter Chinon.

Sulfokohlensäure, syn. Kohlensulfid (s. Bd. IV, S. 522).

Sulfomethylan. Ein krystallisirbares, nicht genau untersuchtes Zersetzungsproduct des schwefelsauren Methyloxyds durch Ammoniak, von Dumas und Péligot<sup>1)</sup> entdeckt.

Sulfomolybdate, syn. Molybdänsulfidsalze (Bd. V, S. 372).

Sulfomorphid, Zersetzungsproduct des Morphins durch concentrirte Schwefelsäure (s. unter Morphin, Bd. V, S. 395).

Sulfonaphtalid, Sulfonaphtalin, Zersetzungsproducte des Naphtalins durch Schwefelsäure (Bd. V, S. 438 u. 439).

Sulfonaphtalidamsäure, syn. Naphtionsäure, (Bd. V, S. 444).

Sulfonaphtalinschwefelsäure, syn. Naphtyldithionsäure (Bd. V, S. 480).

Sulfonaphtansäure, syn. Naphtylditionsäure.

Sulfonaphtinschwefelsäure, syn. Thionaphtalinsäure (Bd. V, S. 483).

Sulfophenissäure, syn. Phenyloxydschwefelsäure (Bd. VI, S. 186).

Sulfonarcotid, ein Zersetzungsproduct des Narcotins durch Schwefelsäure, welches in ähnlicher Weise entsteht wie das Sulfomorphid; es ist ein dunkelgrünes amorphes in Alkohol lösliches Pulver, unlöslich in Wasser, wird von Ammoniak nicht verändert. Seine Zusammensetzung =  $C_{46}H_{24}NSO_{16} = C_{46}(H_{24}SO_2)NO_{14}$ , das ist schwefelsaures Narcotin minus Wasser =  $C_{46}H_{25}NO_{14}, HO \cdot SO_3 - 2HO = C_{46}H_{24}NSO_{16}$  (Laurent u. Gerhardt)<sup>2)</sup>. Fe.

Sulfophloretinsäure bildet sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Phloretinsäure; es ist ein saurer in Wasser

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVIII, p. 5; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 45. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 112.

und Alkohol löslicher Syrup, und bildet mit den Basen in Wasser lösliche Salze. Das Barytsalz,  $2 \text{BaO} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{S}_2 \text{O}_{10} + 6 \text{HO}$ , krystallisiert, ist unlöslich in Alkohol und Aether. Das Kalksalz,  $2 \text{CaO} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{S}_2 \text{O}_{10} + 8 \text{HO}$  ist krystallinisch; das Magnesiasalz,  $2 \text{MgO} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{S}_2 \text{O}_{10} + 10 \text{HO}$ , ist gummiartig; das Natronsalz,  $2 \text{NaO} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{S}_2 \text{O}_{10}$ , ist leicht löslich, verliert sein Krystallwasser erst bei  $200^\circ \text{C}$ . (Nachbaur<sup>1)</sup>. Fe.

Sulfophosphate, Sulphophosphite, syn. Phosphorpersulphid- u. Phosphorsulfid-Metalle (Bd. VI. S. 468 u. 470).

Sulfopiansäure, Zersetzungsproduct der Opiansäure mit Schwefelwasserstoff (s. Bd. V, S. 707).

Sulforetinylsäure bildet sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Retinyl,  $\text{C}_{18} \text{H}_{12}$ , einem Bestandtheil des Harzöls (s. unter Pinusharz Bd. VI, S. 522); es bildet ein lösliches Barytsalz,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_{11} \text{S}_2 \text{O}_5$ , welches dieselbe Zusammensetzung hat wie das cumenschwefelsaure Salz, sich von demselben nur durch geringere Löslichkeit und dadurch, dass die concentrirte Lösung nicht zu einer Krystallmasse erstarrt, sondern Krystallkrusten absetzt, sowie durch geringeren Glanz der Krystalle unterscheidet. Diese geringen Abweichungen sind vielleicht bedingt durch Unreinigkeiten (Gerhardt u. Cahours<sup>2)</sup>).

Sulfosinapinsäure, syn. Schwefelsenfsäure oder Allylrhodanür-Bisulphhydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 584).

Sulfosinapisin, Sulfosinapisinsäure, syn. f. Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin unter Sinapin (Bd. VII, S. 990).

Sulfostannate, -tellurete, -vanadite, -vanadate u. s. w. nennt Berzelius die Verbindungen der Sulfosäuren der bezeichneten Metalle mit basischen Sulfureten.

Sulfoxalenid nennt Laurent den Flaveanwasserstoff von Berzelius (nach ihm  $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{N}_2 \text{S}_2$ ), weil er bei der Zersetzung Oxalsäure und Ammoniak giebt.

Sulfoxamid nennt Laurent den Rubeanwasserstoff von Berzelius (nach ihm  $\text{C}_4 \text{N}_2 \text{H}_4 \text{S}_4$ ), weil er bei der Zersetzung Oxalsäure und Ammoniak giebt.

Sulfoxylolsäure s. unter Xylol.

Sulfüre heissen im Allgemeinen die niedrigeren schwefligen Stufen; die höheren dann Sulfide, nach Analogie von Chlorür und Chlorid.

<sup>1)</sup> Berichte d. Wien. Akad. Bd. XXX, S. 120; Chem. Centralbl. 1858. S. 593; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 45.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [8.] T. I, p. 60.



Sulfur fixatum stibii. Alter Name für Antimonsäurehydrat, *Materia perlata*.

Sulfurete, sind die Sulfobasen (s. unter Sulfide S. 424).

Sulfuryl ist das zweiatomige Radical  $S_2O_4$  der zweibasischen Schwefelsäure genannt;

die wasserfreie Schwefelsäure ist dann  $= S_2O_4 \cdot O_2 = \text{Sulfuryloxyd}$ ,

„ „ Chlorschwefelsäure  $= S_2O_4 \cdot Cl_2 = \text{Sulfurylchlortir}$ ,

das „ Schwefelsäurehydrat  $= S_2O_4 \left. \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4 = \text{Sulfuryloxydhydrat}$ ,

die „ Bromschwefelsäure  $= S_2O_4 \cdot Br_2 = \text{Sulfurylbromid}$ .

Sulphur syn. Schwefel.

Sulphurair. Fontan<sup>1)</sup> unterscheidet in dem Absatz aus Schwefelwasser zwei Materien, eine gelatinöse das Baregin (s. d. Art. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 643) die andere fadenförmige von ihm Sulphurair genannt.

Sulphur auratum antimonii, syn. Antimonpersulfid, s. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 132.

Sulzerit, syn. Strontianit.

Sumach, Schmack. Ein Gerbstoff haltendes Material das Pulver der getrockneten Blätter verschiedener Sträucher aus der Familie der Terebinthaceen Gattung *Rhus* (besonders von *Rh. coriaria* und *Rh. cotinus*). Es dient in der Färberei und Zeugdruckerei als Ersatzmittel für Galläpfel um Grau zu färben, auch als Zusatz in der Türkischrothfärberei; in der Gerberei findet es Anwendung zur Herstellung feiner Ledersorten.

Der sicilianische Sumach gilt für den besten, er wird wie der portugiesische und spanische, zum Theil auch der französische von dem Strauche *Rhus coriaria* gewonnen. Derselbe wächst wild in den südeuropäischen Ländern, wird dort aber auch häufig cultivirt, kältere Winter verträgt er nicht. Wenn die Blätter vollkommen ausgebildet sind, schneidet man Stengel und junge Triebe ab, trocknet dieselben auf der Tenne an der Sonne und trennt die Blätter von den holzigen Theilen, indem man so lange mit Stäben schlägt, bis sich die Blätter abgelöst haben. Die trockenen Blätter werden in Mühlen zu feinem Pulver gemahlen und das Pulver in Säcke oder Fässer verpackt. Der beste sicilianische Sumach wird bei Militello gezogen, der von Alkamo im Gebiete Montreal soll ihm nicht ganz gleich kommen.

Der spanische Sumach wird sortirt in Sumach von Priego, Molina, Valladolid und Malaga. Er steht dem sicilianischen kaum nach. In Frankreich wird die Cultur namentlich in der Umgegend von Avignon, Montpellier u. s. w., aber auch im Elsass betrieben, er wird sortirt in *Sumac Fauvis* (der beste), *Sumac Dowjon* und *Redon* (Mittelsorte), *Sumac Padis* (geringste Sorte).

Unter dem Namen provençalischer Sumach werden in Frankreich die Blätter von *Rhus coriaria myrthifolia* hauptsächlich zum Ger-

<sup>1)</sup> Archiv. d. Pharm. Bd. XXVI.

ben benutzt und *Redoul*, *Rédon*, *Rudou* genannt. Man sortirt sie in gute Waare, *Nerde* oder *Donzere*, und Mittelwaare, *Redon*, *Padis* und *Rour*.

Der venetianische Sumach, dessen beste Qualität *Sarkozscher* genannt wird, stammt von *Rhus cotinus*, dem Perrückenstrauch, einem an der unteren Donau und deren Nebenflüssen wildwachsenden Strauche, welcher in Oberitalien, Krain, Istrien, Ungarn und Dalmatien, auch in Tyrol an der Etsch cultivirt wird. Die Farbe des Pulvers ist mehr gelblich grün als bei dem sicilianischen Sumach, übrigens soll er in der Qualität letzterem nicht nachstehen. Das Holz des Perrückenstrauches führt den Namen Fisetholz im Handel.

Der bayrische Sumach, welcher aber den vorhergenannten Sorten weit nachsteht, wird von *Tamarix germanica* gewonnen, besonders im Unter-Donaukreise. Der Strauch ist 3 bis 6 Fuss hoch, hat graugrüne Blätter, deren Pulver daher eine gleiche Farbe zeigt.

Nach Chevreul enthält der Sumach einen gelben Farbstoff, der aus einer concentrirten Abkochung sich beim Erkalten derselben in kleinen krystallinischen Körnchen ausscheidet. Alaunlösung giebt damit einen gelben Niederschlag, daher man mit Thonerdebeize behandelte Stoffe mit Sumach gelb färben kann. Der wichtigste Bestandtheil ist der Gerbstoff und die Gallussäure, welche annähernd in einem Verhältniss wie in den Galläpfeln in dem Sumach enthalten sind.

Die Abkochung von Sumach reagirt auf Lackmus stark sauer, fällt die Lösungen von Zinnchlorür als gelblichweisse, von Alaun als hellgelbe, von Bleizucker als blassgelbe, von Grünspahn als gelblichbraune, von schwefelsaurem Eisenoxyd als blaue Flocken, die letzten namentlich in reichlichem Maasse bildend.

Guter Sumach pflegt feingepulvert zu sein, jedoch ist er auch oft nur gröblich gestossen, so dass man noch Blattstückchen deutlich unterscheidet, von Holztheilen muss er frei sein, angenehm aromatisch riechen, trocken sein, eine olivengrüne Farbe zeigen. Die Verfälschungen mit Sand, Gyps, Kreide, sind unschwer zu entdecken. Die Prüfung auf seinen Gerbstoffgehalt (etwa 16 Proc.) ist die wichtigste und maassgebendste bei seiner Schätzung.

Die Anwendung des Sumachs in der Färberei baumwollener, wollener und seidener Stoffe ist sehr verbreitet, hauptsächlich bei Darstellung der sogenannten Modifarben. Besonders nützlich erscheint er beim Ausfärben mit Mordants bedruckter Baumwollstoffe, wo er die Mordants fixirt und die unbedruckten Stellen rein erhält. Die Wichtigkeit des Sumachs in der Rothfärberei s. d. Art. Bd. VI, S. 902; für Gerberei Art. Leder, Bd. VI, S. 799 und 804. V.

**Sumbulamsäure.** Nach Reinsch<sup>1)</sup> eine in dem Sumbulbalsam neben Angelicasäure enthaltene eigenthümliche Säure (s. Sumbulwurzel).

**Sumbulbalsam** s. unter Sumbulwurzel.

**Sumbulin.** Murawieff glaubt, dass in der Sumbulwurzel ein Alkaloïd sei, das er daher Sumbulin nennt, von dem aber bis jetzt

<sup>1)</sup> Buchner's Repertor. Bd. LXXXII, S. 210 u. Bd. LXXXIX, S. 299; Jahrbuch f. prakt. Pharm. Bd. VI, S. 297, Bd. VII, S. 81 u. Bd. XIII, S. 68.

nichts als der Name bekannt ist, daher seine Existenz mindestens zweifelhaft.

**Sumbulöl.** Durch Destillation des Sumbulbalsams bilden sich verschiedene flüchtige Oele (s. unter Sumbulwurzel).

**Sumbulolsäure, Sumbulsäure.** Diese in der Moschuswurzel enthaltene Säure hielt Reinsch für eigenthümlich und verschieden von der Angelicasäure, da ihre weingeistige Lösung von Schwefelsäure schön blau gefärbt wird; nach Untersuchungen von Rieckher und Reinsch<sup>1)</sup> sind beide Säuren jedoch identisch und die Sumbulolsäure zeigt die angegebene Färbung nicht, wenn sie ganz rein und frei von Sumbulamsäure ist (s. unter Sumbulwurzel). *Fe.*

**Sumbulsäure, syn. Sumbulolsäure.**

**Sumbulwurzel, Moschuswurzel.** Die Wurzel einer angeblich in Persien einheimischen Umbellifere, welche sich durch ihren starken Moschusgeruch, der zugleich an den der Angelicawurzel erinnert, auszeichnet, kommt meistens in ziemlich grossen Scheiben vor, die anfangs schwach süsslich, moschusähnlich, später aromatisch brennend schmecken, an Angelica- und Imperatoriawurzel zugleich erinnernd. Die Wurzel enthält, nach Reinsch, in 100 Thln.: 13,0 Wasser, 12,9 Balsam, 28,4 Stärkmehl und Salze, 8 Gummi, 4 in Weingeist löslichen Farbstoff, 7 Bitterstoff, 5 Aschenbestandtheile (viel kohlensaures Kali enthaltend), ausserdem Schleim, Faser, Harz, Wachs und Spuren eines nicht nach Moschus riechenden ätherischen Oels.

Nach Reinsch ist der durch Aether aus der Wurzel dargestellte Balsam in Farbe und Consistenz dem Copaivabalsam ähnlich, er schmeckt brennend und riecht für sich nur schwach moschusartig; in Berührung mit Wasser nimmt er einen starken Moschusgeruch an; in concentrirter Schwefelsäure löst sich der Balsam mit schön blauer Farbe. Bei der trockenen Destillation giebt der Balsam zuerst ein gelbliches pfeffermünzartig schmeckendes Oel, später ein grasgrünes Cajeputöl ähnliches Oel, während der Rückstand sich indigblau färbt. Bei weiterer Destillation kommt jetzt ein blaues Oel, das sich in Weingeist mit blauer Farbe löst; wird die Lösung auf Papier geträpfelt, so nimmt es nach einigen Tagen einen moschusähnlichen Geruch an. Kalte Kalilauge färbt das Oel grün, heisse Lauge löst es. Der Balsam löst sich in Kalilauge auf; nach Zusatz von Wasser scheidet sich eine harzige Masse aus, das Kalisalz der Sumbulamsäure enthaltend, welche durch verdünnte Schwefelsäure daraus abgeschieden wird; die Säure ist anfangs harzartig, verwandelt sich nach längerer Berührung mit Wasser in eine krystallinische Masse; sie soll einen Aether bilden. Eine nähere Untersuchung fehlt, in wie weit sie von der Sumbulolsäure (Angelicasäure) verschieden ist; diese zweite Säure ist in dem krystallisirten Salz enthalten, welches man aus dem Balsam beim Behandeln mit Kalilauge erhält.

Sommer<sup>2)</sup> hat bei der Untersuchung der Wurzel etwas abweichende Resultate erhalten. Das durch Aether aus der Wurzel erhaltene Extract gab mit Wasser destillirt eine sehr geringe Menge eines blass-

<sup>1)</sup> Jahrbuch f. prakt. Pharm. Bd. XVI, S. 12.

<sup>2)</sup> Archiv der Pharm. Bd. CXXXXVIII, S. 1.



gelben neutralen ätherischen Oels, das im concentrirten Zustande im Geruch mehr an Angelicawurzel erinnert, verdünnt zeigt sich mehr der moschusähnliche Geruch; das Oel ist dünnflüssig, leichter als Wasser, verharzt sich aber bald an der Luft, wobei es dickflüssig dunkel gefärbt und sauer wird. Es löst sich in Salpetersäure mit violetter bald gelb werdender Färbung; durch Schwefelsäure wird es braun gefärbt und verkohlt. Bei der trockenen Destillation des mit Aether oder mit Alkohol dargestellten Balsams wird, nach Sommer,  $\frac{1}{3}$  eines grünlichen dünnflüssigen Oels erhalten, das wie Kreosot riecht; danach treten weisse Dämpfe auf, die sich zu einem blauen Oel verdichten (etwa  $\frac{1}{8}$  des Harzes), zuletzt kommen theerartige Producte und es tritt Verkohlung ein. In dem blauen Oel finden sich zuweilen Krystallnadeln, die auch im Retortenhals sich zeigen.

Das blaue Oel ist ein Gemenge verschiedener Körper, es fängt bei 150° C. an zu sieden, wobei ein blassgelbes Oel übergeht; bei 200° bis 280° C. destillirt ein hellblaues, bei 285° bis 325° C. ein dunkelblaues Oel, wobei schon theilweise Zersetzung stattfindet. Das blaue Oel riecht eigenthümlich, nicht besonders angenehm, ist leichter als Wasser, löst sich wenig darin, aber leicht in Alkohol oder Aether, beim Erhitzen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure; beim Destilliren mit Kali destillirt ein neutrales blassblaues nach Bergamottbirnen riechendes Oel, während der Rückstand auf Zusatz von Schwefelsäure den Geruch nach Valeriansäure zeigt. Sommer glaubt daher, dass Angelicasäure ein Zersetzungsproduct des blauen Oels sei, ein Schluss zu dem seine Versuche noch nicht berechtigen. Die bei der Destillation neben dem blauen Oel erhaltenen Krystalle sind dasselbe Product, welches sich auch bei der trockenen Destillation anderer Harze, wie Galbanum, Asa foetida u. s. w. bildet, Sommer nennt sie Umbelliferon (s. d. Art.).

Die Sumbulwurzel soll Zittern und Schwäche der Gliedmaassen, Eingenommenheit des Kopfes, Beschleunigung des Pulses, vermehrte Wärme und erhöhte Thätigkeit des Magens hervorbringen. *Fe.*

Sumpfbutter, syn. Butyrit.

Sumpferz s. Brauneisenerz.

Sumpfluft, Sumpfgas, syn. Grubengas, s. Bd. III, S. 995.

Sundvikit ist ein dem Anorthit nahestehendes Mineral, welches, nach A. Nordenskiöld<sup>1)</sup>, als eigene Species zweifelhaft ist.

Superchloride s. unter Chloride.

Superoxyde, Hyperoxyde, Ueberoxyde, sind hauptsächlich indifferenten Metalloxyde, welche mehr Sauerstoff enthalten als die basischen Oxyde, und weniger Sauerstoff als die Säuren der betreffenden Elemente, welche daher unter Abgabe von Sauerstoff zu Basen, oder unter passenden Umständen durch Aufnahme von Sauerstoff zu Säuren werden (s. d. Art. Nomenclatur und Oxyd Bd. V, S. 598 u. 825). An die Hyperoxyde der Metalle schliesst sich das Hyperoxyd des Wasserstoffs als analog an. Schönbein<sup>2)</sup> hat nun in neuester Zeit darauf aufmerk-

<sup>1)</sup> v. Leonh. u. Jahresber. f. Min. 1858, S. 613. — <sup>2)</sup> Verhandl. d. naturf. Ges. in Basel Bd. II, S. 113; Pogg. Ann. Bd. CV, S. 168; Ann. d. Chem. u.

sam gemacht, dass diese Hyperoxyde sich ihrem chemischen Verhalten nach in zwei Gruppen theilen lassen, die er als Ozonide und als Antozonide bezeichnet.

Die Gruppe der Ozonide besteht aus den Superoxyden von Mangan, Blei, Nickel, Kobalt, Wismuth und Silber, an welche sich dem Verhalten nach die Mangan- und Uebermangansäure, die Chromsäure und Vanadinsäure anschliessen. Diese hohen Oxyde lassen sich ansehen als Verbindungen von niedrigeren Oxyden mit elektronegativem Sauerstoff oder Ozon  $\Theta$ , daher der Name Ozonide, und Schönbein bezeichnet, um die Zusammensetzung deutlicher zu machen, den darin enthaltenen gewöhnlichen Sauerstoff mit O, den Ozonsauerstoff mit  $\Theta$ ; Manganhyperoxyd ist daher  $MnO\Theta$ ; Bleihyperoxyd  $PbO\Theta$  u. s. w. Diese Superoxyde, die Ozonide, verhalten sich elektro-negativ; eine besonders charakteristische Reaction ist die, dass sie mit Chlorwasserstoff zusammengebracht Chlor entwickeln und zugleich Chlormetall und Wasser bilden. Frisch bereitete Guajactinctur bläuen sie augenblicklich; die gebläute Lösung wird durch Antozonide wieder entfärbt, beim Zusammenbringen mit wasserhaltender Sauerstoffsäure, wie Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w., oder beim Uebergiessen mit Salzsäure bilden sie nie Wasserstoffhyperoxyd; sie können sich zum Theil selbst ohne Veränderung in den Säuren lösen, wie Bleihyperoxyd in Phosphorsäure, Essigsäure und selbst Weinsäure. Weiter verhalten die Ozonide sich unter einander indifferent, dagegen zersetzen sie sich beim Zusammenbringen mit Wasserstoffhyperoxyd oder einem anderen Superoxyd der zweiten Gruppe leicht unter Abscheidung von Sauerstoff, und zwar bildet sich, wenn gleiche Aequivalente Sauerstoff aus jedem der verschiedenartigen Hyperoxyde frei wird, nur gewöhnlicher Sauerstoff. Im trockenen Zustande findet die Einwirkung und gegenseitige Zersetzung der festen Ozonide und Antozonide begreiflich nicht statt, dagegen mit Leichtigkeit, wenn das Gemenge mit Wasser, noch rascher, wenn es mit Säure übergossen wird.

Die Superoxyde von Silber und Barium, mit Wasser übergossen, geben Barytwasser, metallisches Silber und freies Sauerstoffgas. Uebermangansäures Kali mit Wasserstoffhyperoxyd übergossen giebt Manganoxhydhydrat und Sauerstoffgas.

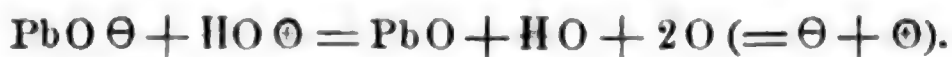
Die Lösung von Manganhyperoxyd oder Bleihyperoxyd in Essigsäure, oder von Silberhyperoxyd in kalter Salpetersäure, geben auf Zusatz von Wasserstoff- oder Bariumhyperoxyd unter reichlicher zum Theil stürmischer Entwicklung von Sauerstoffgas, Salze von Manganoxhyd, Bleioxid oder Silberoxyd, und gleichzeitig von Baryt. Eine Lösung von Uebermangansäure und verdünnter Salpetersäure oder von Chromsäure <sup>1)</sup> und Salpetersäure giebt auf Zusatz von Bariumhyperoxyd Sauerstoffgas neben den Nitraten von Baryt und Manganoxhyd oder Chromoxyd.

Eine verdünnte Lösung von reinem salpetersauren Silberoxyd mit Bariumhyperoxyd versetzt, giebt Sauerstoffgas, salpetersauren Baryt und metallisches Silber.

Pharm. Bd. CVIII, S. 159; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 257, 263 u. folgd.; Jahresber. v. Kopp. 1858, S. 58; 1859, S. 59.

<sup>1)</sup> Chromsäure oder saures chromsaures Kali vorsichtig mit einem Gemenge von Bariumhyperoxyd und Salpetersäure versetzt, giebt mit Aether geschüttelt sogleich eine tiefblaue Lösung von sogenannter Ueberchromsäure.

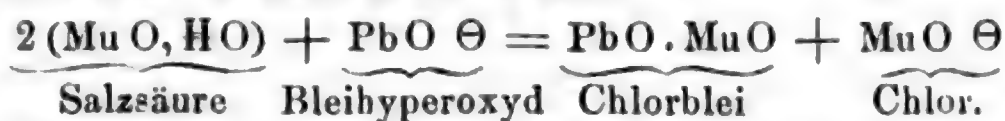
Ein Gemenge von gelöstem Ferridecyankalium (rothem Blutlaugensalz) und Eisenoxydsalz, mit Bariumsuperoxyd versetzt, entwickelt lebhaft Sauerstoffgas unter Abscheidung von Berlinerblau, ein Beweis dass sich Eisenoxydulsalz oder Ferrocyankalium gebildet, also Reduction stattgefunden hat. Es zeigt sich hier also die sehr auffallende Erscheinung (wie sie schon früher beim Wasserstoffhyperoxyd (s. d. Art.) beobachtet war), dass zwei sauerstoffreiche Körper sich gegenseitig zersetzen, ohne dass die neuen Producte mit einander in Verbindung treten. Die Ursache dieser Erscheinung, welche zu der Classe der als katalytisch bezeichneten gehört, liegt nach Schönbein darin, dass der negativ-active Sauerstoff (Ozon) der Ozonide sich mit dem elektro-positiven Sauerstoff (Antozon) der Antozonide zu gewöhnlichem elektrisch indifferenten Sauerstoff vereinigt, der daher in Gasform übergeht:



Wenn diese Hypothese auch durchaus nicht als festbegründet angesehen werden kann, so lässt sich allerdings manche Erscheinung zu ihrem Gunsten anführen, und wir haben in dieser Annahme den ersten Versuch zu einer Erklärung der merkwürdigen Erscheinung, dass einige Hyperoxyde, wie z. B. Mangan- und Bleihyperoxyd, so wie Wasserstoff- und Bariumhyperoxyd (also die zu einer und derselben Gruppe gehörenden Hyperoxyde) sich gegen einander durchaus indifferent verhalten, während andere, wie Wasserstoff- und Bleihyperoxyd, oder Mangan- und Bariumhyperoxyd so lebhaft auf einander einwirken, und zwar merkwürdigerweise unter beiderseitiger Desoxydation und Abscheidung von Sauerstoffgas. Die Thatsache, die Schönbein angiebt, dass z. B. aus Uebermangansäure oder Chromsäure, mit Salpetersäure gemischt, auf Zusatz von Bariumhyperoxyd Manganoxydul oder Chromoxyd wird, erscheint nach den gewöhnlichen Erfahrungen ungereimt; sie scheint unseren gewöhnlichen Ansichten über Oxydation zu widersprechen.

Weltzien <sup>1)</sup> hat eine andere Erklärung dieser Erscheinungen zu geben versucht; nach ihm ist das Bleihyperoxyd z. B.  $\begin{matrix} \text{PbO}_2 \\ \text{Pb} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$ . Bei der Zersetzung mit Wasserstoffhyperoxyd  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right.$  entsteht  $\begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Pb} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right. + \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 + 4\text{O}.$

Dem Verhalten nach glaubt Schönbein annehmen zu dürfen, dass an die Ozonide sich die Halogene Chlor, Brom, Jod und Fluor anschliessen, welche er nach der Berthollet'schen Ansicht als Hyperoxyde unbekannter Radicale des „Muriums“, des „Bromiums“ u. s. w. ansieht. Die Entstehung des Chlors aus Chlorwasserstoff und den Hyperoxyden erklärt er dann in der Weise:



Dieser Annahme widerspricht freilich die bestimmte Thatsache, dass alle Versuche Chlor u. s. w. zu zerlegen, resultatlos geblieben

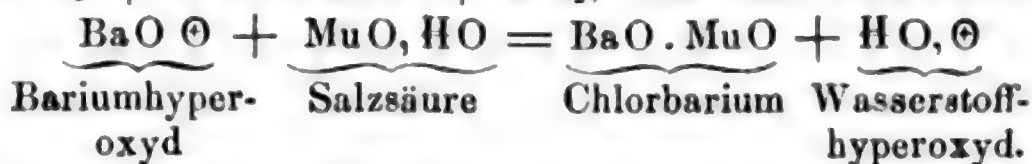
<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 121.



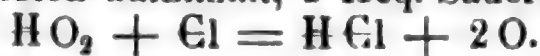
sind. Freilich ist diese Thatsache noch kein Beweis dass eine solche Zerlegung nicht möglich sei, und andererseits lassen sich ja selbst Gründe dafür anführen, welche die Metalle als zusammengesetzte Körper betrachten lassen. So lange aber alle Versuche diese Körper zu zerlegen resultatlos geblieben sind, und so lange keine dringendere Gründe für die Zusammengesetztheit sprechen, werden wir sie als einfach betrachten, wir haben nicht nöthig zur Annahme von Murium und ähnlichen Körpern uns zu entschliessen; eine solche Annahme scheint für jetzt selbst durchaus nicht gerechtfertigt. Es sind daher bestimmtere Beweise abzuwarten, ehe man sich zur Annahme von Murium u. s. w. entschliessen darf.

Die zweite Gruppe der Hyperoxyde umfasst die Antozonide. Das sind die Hyperoxyde der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, also Kalium-, Natrium-, Barium-, Strontium- und Calciumhyperoxyd, an welche sich das Wasserstoffhyperoxyd anschliesst.

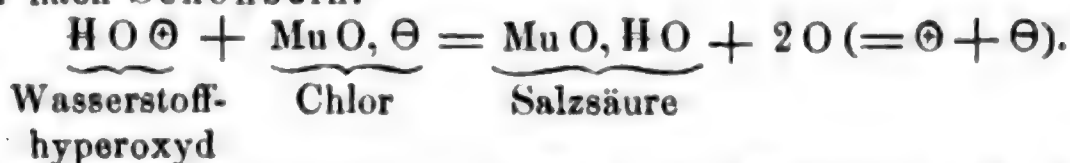
Diese Superoxyde verhalten sich in elektromotorischer Hinsicht positiv gegenüber den Ozoniden; sie bilden mit Chlorwasserstoff unter gegenseitiger Zersetzung nie Chlor, sondern immer Wasserstoffhyperoxyd, ebenso mit verdünnter Sauerstoffsäure. Sie bläuen die Guajactinctur nicht, entfärben sogar die durch Ozon gebläute Tinctur schnell; zersetzen sich auch in Berührung mit freiem Ozon, so wie mit den Ozoniden, den Superoxyden der ersten Gruppe unter Abscheidung von gewöhnlichem Sauerstoff, werden dagegen von Wasserstoffhyperoxyd oder einem andern Antozonid nicht verändert. Diese Erscheinungen erklärt Schönbein, wie oben angeführt, aus der Annahme, dass die Antozonide positiv-activen Sauerstoff enthalten, der dem in den Ozoniden enthaltenen elektropolar entgegengesetzt ist. Bariumhyperoxyd giebt daher mit Chlorwasserstoff z. B. Wasserstoffhyperoxyd, aber kein Chlorgas:  $\text{BaO}_2 + \text{HCl} = \text{BaCl} + \text{HO}_2$ , oder nach Schönbein:



Demnach treten bei der Zersetzung von ein oder zwei Superoxyden beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure drei Fälle ein. Wird ein Ozonid oder ein Gemenge mehrerer derselben mit Salzsäure übergossen, so entwickelt sich Chlorgas; aus den Antozoniden bildet sich unter gleichen Umständen Wasserstoffhyperoxyd, aus einem Gemenge äquivalenter Mengen Ozonid und Antozonid entwickelt sich nur indifferenten Sauerstoff, nach Schönbein entstanden aus dem Ozon und Antozon der beiden Hyperoxyde, oder nach der gewöhnlichen Ansicht durch Zersetzung von Wasserstoffhyperoxyd  $\text{HO}_2$  durch Chlor, welches, indem es den Wasserstoff aufnimmt, 2 Aeq. Sauerstoff in Freiheit setzt.



Oder nach Schönbein:



Nach Weltzien kann man die letztere Zersetzung durch folgendes Schema ausdrücken:



Fe.

**Superphosphat.** Unter diesem Namen kommt ein Düngemittel in den Handel, enthaltend neutralen und sauren phosphorsauren und schwefelsauren Kalk, ein Gemenge von Knochenmehl mit Schwefelsäure.

**Surinamin.** Ein sehr wenig untersuchter, schwach basischer Körper, dessen Zusammensetzung unbekannt, und dessen Eigenthümlichkeit nicht weiter erwiesen ist. Es findet sich, nach der Angabe von Hüttenschmidt<sup>1)</sup>, in der Rinde von *Geoffroya surinamensis*. Der wässrige Auszug des weingeistigen Extracts der Rinde wird mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei niedergeschlagen, und dann die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit abgedampft. Das Surinamin krystallisirt so in feinen weissen wolligen lockeren Nadeln, schmeckt fade, ist geruchlos, löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, weniger in Alkohol, die Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen wird der Körper zersetzt, es bildet sich sehr wenig Ammoniak. Die wässrige Lösung des Surinamins wird weder durch Quecksilbersalze, noch durch Gallustinctur gefällt. Salpetrige Salpetersäure löst das Surinamin mit dunkelblauer Farbe, die Lösung wird durch Chlor violett gefärbt, ebenso durch Schwefelwasserstoff, aber die Flüssigkeit wird bald entfärbt. In Kalilauge löst sich das Surinamin leichter als in Wasser, die Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine weisse aus kleinen Warzen bestehende Haut.

Mit Säuren bildet das Surinamin weisse krystallisirbare Verbindungen, die bitterlich salzig schmecken, aber sauer reagiren. Die Verbindung mit Salzsäure krystallisirt in durchsichtigen feinen Nadeln, die in Wasser undurchsichtig werden, die Verbindung mit Schwefelsäure krystallisirt in farblosen Blättchen. Fe.

### Surturbrand s. Braunkohle.

**Suzannit** Susannit nannte Haidinger ein auf dem Susannagange bei Leadhill in Schottland vorkommendes Mineral  $\text{PbO} \cdot \text{SO}_3 + 3 (\text{PbO} \cdot \text{CO}_2)$  (Brooke<sup>2)</sup>), welches mit dem Leadhillit in der Zusammensetzung übereinstimmend verschieden krystallisirt und zwar rhomboëdrisch, ein spitzes Rhomboëder R mit dem Endkantenwinkel  $= 72^\circ 30'$  und noch andere Formen untergeordnet daran darstellend. Spaltbar vollkommen nach 0 R. Der Suzannit ist weiss, grün, gelb, bräunlichschwarz, hat Wachsglanz bis wachsartigen Demantglanz, Härte  $= 2,5$ , specifisches Gewicht  $= 6,55$ . Ein gleiches Vorkommen wurde auch bei Nertschinsk in Sibirien durch P. A. Kotschubey<sup>3)</sup> bekannt, der es analysirte. Krystalle desselben von da sind jedoch noch nicht bekannt geworden, die Bestimmungen aber des specif. Gewichts nach Gadolin und N. v. Kokscharow ( $= 6,52$  bis  $6,55$ ) machen es wahrscheinlich, dass es zum Suzannit gehört, weil der Leadhillit nicht so schwer ist. Im chemischen Verhalten stimmt der Suzannit im Allgemeinen mit dem Leadhillit überein. K.

**Svanbergit** nannte J. Jgelström<sup>4)</sup> ein mit Lazulith, Disthen, Pyrophyllit, Glimmer und Hämatit auf einem Gang im Quarzfels des

<sup>1)</sup> Magaz. f. Pharm. Bd. VII, S. 287. — <sup>2)</sup> Edinb. Phil. Journ. New Ser. III, p. 117, 138. — <sup>3)</sup> Petersb. min. Ges. 1852, 1853, S. 76. — <sup>4)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 681.

Horjoberges im Elfdahls-District in Wermland vorkommendes Mineral, dessen Krystalle für klinorhombische gehalten wurden, nach H. Dauber aber <sup>1)</sup> rhomboëdrische sind, deutlich nach den Basisflächen spaltbar. Blassroth, gelb, durchsichtig bis durchscheinend, Härte = 5,0; specifisches Gewicht = 3,30. Vor dem Löthrohre entfärbt sich der Svanbergit und schmilzt nur in sehr dünnen Splittern. In der Reductionsflamme mit Soda geschmolzen, giebt er eine Hepar, und mit Kobaltsolution wird es blau. In starken Säuren löst sich das Pulver nur zum Theil und der weisse Rückstand zeigt beim Glühen im Platintiegel eine Feuererscheinung. Die Analyse gab 17,32 Schwefelsäure, 17,8 Phosphorsäure, 37,84 Thonerde, 1,40 Eisenoxydul, 6,0 Kalk, 12,84 Natron, Spur Chlor, 6,80 Wasser.

Wenn man auf die Krystallisation des Svanbergit Rücksicht nimmt und diese mit der des Beudantit vergleicht, welcher auch in der Zusammensetzung eine gewisse Verwandtschaft zeigt, so hat die Bestimmung einer annähernden Formel ein besonderes Interesse, wenn selbst zu erwarten steht, dass eine zweite Analyse mehr Sicherheit für eine solche gäbe. Vorläufig würde die Formel  $2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO} + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HO} + \text{CaO} \cdot \text{PO}_3)$  der beste Ausdruck sein. K.

Swaga, tibetanischer Name des Borax.

Swietenia, eine Baumgattung, zu den Meliaceen gehörend. Die Rinde der *Swietenia senegalensis* oder *Cail-cedra* wird als Fiebermittel am Senegal benutzt (s. Cail-cedrin). Die Rinde der in Ostindien einheimischen *Swietenia febrifuga* ist die *Cortex Soyamidae*, welche, nach Duneau <sup>2)</sup>, Bitterstoff, Gerbstoff, ätherisches Oel und Harz enthält; Overbeck <sup>3)</sup> glaubt, dass die Rinde einen eigenthümlichen amorphen Bitterstoff, aber keine Base enthält. Fe.

Sycocerylalkohol, Sycoceryloxydhydrat, nennen Warren de la Rue und H. Müller <sup>4)</sup> einen dem Benzylalkohol homologen Alkohol. Formel:  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Er wird dargestellt aus dem essigsauren Sycoceryloxyd durch Behandlung mit Aethyloxyd-Natron. Dieser Alkohol ist krystallinisch, dem Asbest oder Caffein ähnlich. Mit Chlorbenzoyl bildet der Alkohol benzoësaures Sycoceryloxyd.

Essigsaures Sycoceryloxyd,  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4$ , lässt sich aus dem Alkohol und Chloracetyl künstlich darstellen; es findet sich neben einem amorphen Harz, Sycoretin genannt, fertig in der harzartigen Ausschwitzung von *Ficus rubiginosa*, etwa  $\frac{1}{7}$  derselben ausmachend; es wird durch Krystallisiren aus Alkohol und Auflösen in Aether gereinigt. Es bildet leicht schöne Krystalle.

Der Sycocerylalkohol giebt mit Chromsäure einen in grossen flachen Prismen krystallisirenden Körper, vielleicht das Aldehyd dieser Reihe.

Durch Behandeln des Alkohols mit Salpetersäure bildet sich eine Säure.

Sycoretin, Bestandtheil der harzartigen Ausschwitzung von *Ficus rubiginosa* (s. unter Sycocerylalkohol).

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. C. S. 579. — <sup>2)</sup> Trommsdorff's Journ. Bd. III, 1, S. 257. — <sup>3)</sup> Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXVIII, S. 271. — <sup>4)</sup> Proc. of the R. Soc. Vol. X, p. 298; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 255.



**Syenit** ist eine dem Granit verwandte Gebirgsart, welche wesentlich ein krystallinisch-körniges Gemenge von Orthoklas und Amphibol darstellt und massig auftritt. Das Gemenge ist in der Regel von mittlerem Korne, doch wechselt es auch vom grobkörnigen bis zum feinkörnigen. Neben dem Orthoklas findet man als Stellvertreter auch häufig Oligoklas in dem Gemenge. Als Uebergemengtheile treten zuweilen Quarz und Glimmer auf, wodurch der Syenit Uebergänge in den Granit bildet, sowie der Granit durch Aufnahme von Amphibol in den Syenit Uebergänge bildet, welche Syenitgranit, syenitischer Granit, granitischer Syenit genannt werden. Wenn dagegen in dem Gemenge des Syenit grössere Krystalle des Orthoklas oder nicht scharf begrenzte Individuen desselben ausgeschieden vorkommen, so wird der Syenit porphyrartig und bildet als Porphyrsyenit Uebergänge in den Syenitporphyr. In anderer Weise ändert sich der Syenit durch die vorherrschend lineare Tendenz des Amphibol so um, dass durch zusammenhängende lagenartige Partien des Amphibol, welche dann mit Feldspathlagen wechseln und der Syenit geschichtet bis schieferig erscheint. Solche Syenite werden Syenitschiefer genannt und grenzen als Syenitgneiss oder gneissartiger Syenit an den Gneiss, zumal wenn Glimmer neben dem Amphibol eintritt, gerade wie der massige Syenit in den Granit übergeht. Unter den zahlreichen Mineralen, welche im Granit eingewachsen gefunden werden, ist besonders der Titanit hervorzuheben, welcher selbst wegen seines häufigen Vorkommens in solchen Fällen, wo man zweifeln könnte, ob man ein Gestein zum Granit oder Syenit rechnen soll, für den Namen Syenit entscheidet. Weniger häufig, jedoch um so bestimmender tritt Zirkon in Syeniten auf, welche danach Zirkonsyenit genannt werden. K.

### Syenitgneiss s. Syenit.

**Syenitporphyr** heissen quarzfreie Porphyre, sogenannte Porphyrite, deren Grundmasse durch Mangel an Quarz ausgezeichnet ist und dicht bis feinkörnig vorherrschend aus Orthoklas oder Orthoklas mit Oligoklas besteht. In dieser Grundmasse sind Orthoklas, Oligoklas und Amphibol als Krystalle ausgeschieden, wozu als Stellvertreter des Amphibol, wie in den Syeniten, auch Glimmerkrystalle kommen. Quarzkörner sind nie oder sehr selten in solchen Porphyren enthalten. Wenn die Amphibolkrystalle besonders entschieden als Einsprenglinge vorherrschen, so werden diese Porphyre auch Hornblende-Porphyr genannt. Durch das Hervortreten des körnigen Zustandes der Grundmasse gehen die Syenitporphyre in porphyrartige Syenite oder in Porphyrsyenite über. Da der Syenit in Granit übergeht und solche Uebergänge der Syenitporphyre in Granitporphyre in gleicher Weise vorkommen, so werden auch Granitporphyre, in denen Amphibol eintritt, Syenitporphyre genannt. K.

### Syenitschiefer s. Syenit.

**Syepoorit** Graukobalterz, Kobaltsulfuret, *Sulphuret of Cobalt* nannte Nicol ein eigenthümliches Mineral von Syepoor bei Rajpootanah im westlichen Theile von Hinter-Indien, welches, nach Middleton's <sup>1)</sup> Analyse, der Formel CoS entspricht. Der damit ge-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [3.] Bd. XXVIII, S. 852.

mennt vorkommende Pyrrhotin wurde mittelst des Magnets ausgeschieden. Bis jetzt ist die Krystallisation des Syepoorit nicht bekannt, da derselbe nur derb, eingesprengt in Körnern und in Adern der primitiven Schiefer mit Pyrrhotin vorgekommen ist. Seine Farbe ist stahlgrau mit einem Stich ins Gelbliche und das specifische Gewicht = 5,45.  
K.

Sylvan, nicht mehr gebräuchliches Synonym für Tellur.

Sylvan, gediegen, syn. Tellur.

Sylvanerz, syn. Sylvanit.

Sylvanit, Schrifterz, Schrifttellur, Sylvanerz, Weiss-tellur, Weisserz, Weiss-Sylvanerz, Gelberz, Cottonerz, Schriftgold, Schrifttellurerz, Charaktergold, Nagyager Silber, prismatischer Antimonglanz *Tellure natif auro-argenèretif*, *Tellure natif auroplumbifère*, *Sylvane*, *Mullérine*, *Graphic Tellurium*, *Yellow Tellurium*, *Aurum graphicum*. Petz stellte die Formel  $(\text{Ag}, \text{Pb}) (\text{Te}, \text{Sb}) + 2[\text{Au} \cdot (\text{Te}_3, \text{Sb}_3)]$  auf, wogegen G. Rose<sup>1)</sup> die Formel  $(\text{Au}, \text{Ag}) \text{Te}_2$ , Kenngott<sup>2)</sup> die Formel  $(\text{Au}, \text{Ag}, \text{Pb}) \cdot (\text{Te}_3, \text{Sb}_3)$  aufstellte. Der Sylvanit krystallisirt orthorhombisch, die Krystalle jedoch sind meist nadelförmig und klein und dabei reihenweise gruppirt, so dass die complicirten Combinationen selten deutlich zu erkennen sind, zumal noch die nadelförmigen und spiessigen Krystalle sich, wahrscheinlich in Folge von Zwillingsbildung, unter Winkeln von nahezu 60° oder 120° durchschneiden und bei Wiederholung dieser Gruppierung auf Gesteinsoberflächen aufliegend trianguläre und rhombenförmige Gruppen bildend die an orientalische Schriftzüge erinnern, daher Schrifterz, Schrifttellur genannt. Das als Grundprisma gewählte Prisma ist  $\infty P = 110^\circ 48'$ , welches mit  $\infty P\bar{2}$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$  combinirt die langprismatischen Krystalle bildet, an deren Enden mehrere Pyramiden und Domen und die Basisfläche vorkommen. Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel den Querflächen  $\infty P\infty$ , weniger parallel den Längsflächen  $\infty P\infty$ . Ausserdem findet es sich auch in Blättchen eingesprengt und derb. Der Sylvanit ist stahlgrau, in das Zinn- und Silberweisse übergehend, zuweilen auch gelblich bis lichtspeissgelb, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat grauen Strich, die Härte = 1,5 bis 2,0 und das specifische Gewicht = 7,99 bis 8,33; er ist milde, dünne Blättchen, leicht zerbrechlich. Der Sylvanit, welcher auf schmalen Gängen im Porphyrgebirge zu Offenbanya und Nagyag in Siebenbürgen vorkommt, wurde von Klaproth<sup>3)</sup> und von Petz<sup>4)</sup> analysirt, wobei jedoch die Bestandtheile Tellur, Gold, Silber und Blei mit etwas Antimon ziemlich variiren und die Species sogar in zwei (Schrifttellur und Weissstellur) getrennt wurde. Dies erscheint jedoch mit Berücksichtigung der übrigen Eigenschaften nicht nothwendig und man kann viel richtiger die Abweichungen theils durch Eintreten isomorpher Körper theils durch Beimengungen verursacht ansehen, da namentlich das Vorkommen mit Blättertellur darauf einwirken kann. Im Glasrohre erhitzt, giebt der Sylvanit ein Sublimat von telluriger Säure, vor dem

<sup>1)</sup> Dessen krystallochemisches Mineralsystem S. 56. — <sup>2)</sup> Dessen Uebers. 1853, S. 127. — <sup>3)</sup> Dessen Beiträge Bd. III, S. 20 u. 25. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LVII, S. 473 u. 475.

Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht unter Bildung eines weissen Beschlages zu einer dunkelgrauen Kugel, welche nach längerem Blasen oder nach Zusatz von Soda zu einem geschmeidigen Korne von Silbergold reducirt wird, das im Momente des Erstarrens aufglüht. In Salpetersalzsäure löst er sich unter Abscheidung von Chlorsilber, in Salpetersäure unter Abscheidung von Gold auf. K.

Sylviit, syn. Sylvin.

Sylvin, Sylviit, Digestivsalz, *Sal digestivum Sylvii*, natürliches Chlorkalium, findet sich, nach Smithson<sup>1)</sup> und nach A. Müller<sup>2)</sup>, als vulcanisches Sublimationsproduct in den Fumarolen und den Laven am Vesuv, Efflorescenzen und Beschläge bildend. Es steht in seinen Eigenschaften dem Steinsalz nahe, krystallisirt tesserale und ist parallel den Hexaëderflächen vollkommen spaltbar; es ist farblos bis weiss, durchsichtig bis durchscheinend, glasartig glänzend mit Neigung in den Wachsglanz, hat die Härte = 2,0 und das specifische = 1,9 bis 2,0. Im Wasser leicht auflöslich, der Geschmack bitterlich-salzig und etwas kühlend. Vor dem Löthrohre in der Glühhitze schmelzbar und sich verflüchtigend. Ausser am Vesuv und wahrscheinlich auch an anderen Vulkanen ist das Chlorkalium unter Eisenhüttenproducten gefunden worden, wie nach Koch<sup>3)</sup> in mehreren Harzer Hochöfen. K.

Sylvinsäure<sup>4)</sup>, Silvinsäure, Betaharz des Terpentins von Berzelius. Ein saures Harz. Formel:  $C_{40}H_{30}O_4$  oder  $HO.C_{40}H_{29}O_3$ . Von Unverdorben als Bestandtheil des Colophons oder Terpentinarz aufgefunden, von Liebig, Rose und Laurent analysirt. Diese Harzsäure ist isomer mit der Pininsäure, der Pimarsäure und Pyromarsäure. Alle diese Säuren zeigen sich auch in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, vielleicht sind sie alle, oder wenigstens einige von ihnen, identisch, namentlich die Sylvinsäure mit der Pyromarsäure, vielleicht auch mit der Pininsäure, welche letztere sich durch die amorphe Beschaffenheit freilich von den krystallisirten Harzsäuren unterscheidet.

Zur Darstellung von Sylvinsäure wird Colophon mit kaltem Alkohol ausgewaschen, und der Rückstand in 2 Thln. kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das krystallisirte Harz ab, das durch Abwaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Wird weisses Harz mit dem gleichen Gewicht 60grädigem Alkohol zusammengerieben, so bildet sich unter einer dünnflüssigen Schicht eine terpentinartige Masse, in welcher sich nach und nach Krystalle abscheiden. Man trennt die Flüssigkeit durch Abgiessen von der Krystallmasse, reibt diese mit sehr wenig 80grädigem Weingeist zusammen, wäscht sie damit auf einem Filter, löst das Harz in wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure; beim Erkalten erstarrt die Lösung krystallinisch; worauf dann die Flüssigkeit durch Auspressen von den Krystallen getrennt wird. Nach Trommsdorf

<sup>1)</sup> Annal. of Phil. N. S. 1823, Oct. p. 258. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. IV, S. 321. — <sup>3)</sup> Dessen Beiträge zur Kenntniss krystallinischer Hüttenproducte 1822, S. 83.

<sup>4)</sup> Literatur: Unverdorben, Pogg. Annal. Bd. XI, S. 27. — Rose, Ebend. Bd. XXXIII, S. 42; Bd. LIII, S. 265. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 174. — Trommsdorff, Ebend. Bd. XIII, S. 174. — Blanchet u. Sell, Ebend. Bd. VI, S. 259. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 324. — Hess, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 135.



enthält die Säure noch ein amorphes Harz beigemengt; um dieses zu trennen, löst er in heissem Weingeist, versetzt dann mit heissem destillirten Wasser, bis eine bleibende Trübung entsteht; wird nun das Ganze einen Augenblick zum Kochen erhitzt, so scheidet sich Harz ab, von der sich die helle Flüssigkeit abgiessen lässt, aus welcher beim Erkalten die reine Säure krystallisirt. Man wiederholt diese Operation einige Male, aber nicht zu oft, weil jedes Mal ein Theil Sylvinsäure sich in amorphes Harz umwandelt. Um schöne Krystalle zu erhalten, soll die Säure in heissem Weingeist gelöst und dann mit heissem Wasser, bis eine schwache Trübung eintritt, vermischt werden, worauf so viel Alkohol wieder zugesetzt werden muss, dass die Lösung klar wird, wonach man langsam erkalten lässt.

Die Sylvinsäure krystallisirt nach Unverdorben in vierseitigen rhombischen Prismen, nach Trommsdorf in grossen aber dünnen zu Büscheln vereinigten rhombischen Tafeln; die Krystalle sind farblos und durchsichtig, die Säure ist unlöslich in Wasser, löst sich in 8 bis 10 Thln. Alkohol, viel leichter in Aether; sie löst sich nicht in concentrirter Essigsäure, in ätherischen und in fetten Oelen.

Die Sylvinsäure schmilzt nach Trommsdorf bei  $152^{\circ}\text{C.}$ , nach Wöhler bei  $140^{\circ}$ , nach Laurent bei  $125^{\circ}\text{C.}$ ; nach Wöhler wird die Säure beim Schmelzen amorph, und schmilzt jetzt nach dem Erstarren erhitzt zwischen  $90^{\circ}$  bis  $110^{\circ}\text{C.}$ ; die amorphe Masse löst sich sehr leicht in Alkohol, scheidet sich daraus aber bald wieder krystallinisch ab. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt soll die Sylvinsäure nach Unverdorben sich in Colopholsäure (s. d. Art.) verwandeln; nach Laurent wird selbst bei der Destillation nur ein kleiner Theil zersetzt.

Lässt man eine weingeistige Lösung von Sylvinsäure längere Zeit an der Luft stehen oder langsam verdunsten, so bleibt eine weiche terpentinartige unkrystallisirbare Masse zurück, die schon im Wasserbade schmilzt, etwas Wasser verliert und dann beim Erkalten eine dem Colophonium ähnliche Masse destillirt; es ist hier Sauerstoff aufgenommen und dadurch Oxysylvinsäure gebildet, nach Rose  $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{O}_7$ , nach Hess  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_8$ .

Durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Destillation mit Kalk wird die Sylvinsäure zersetzt; die aus der reinen Säure entstehenden Producte sind nicht näher untersucht.

Die Sylvinsäure bildet mit den Alkalien und mit Ammoniak in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen; die alkoholische Lösung der Säure wird daher durch wässriges Ammoniak nicht gefällt; wohl aber durch einen grossen Ueberschuss von wässriger Kali- oder Natronlauge, weil das Kalisalz in überschüssigem Weingeist nicht löslich ist. Diese löslichen Salze lassen sich durch Versetzen der alkoholischen Harzlösung mit reinem oder kohlen sauren Alkali darstellen. Die sylvinsauren Salze der Erdalkalien, Erden und schweren Metalloxyde sind in Wasser nicht löslich, sie werden durch doppelte Zersetzung erhalten; die Salze der Erdalkalien lösen sich in absolutem Alkohol. Viele sylvinsauren Salze lösen sich in ätherischen und fetten Oelen.

Sylvinsaures Ammoniak ist eine klebende Masse, leichter in Alkohol oder Aether als in Wasser löslich, wird beim Erhitzen zersetzt.

Sylvinsaurer Baryt fällt aus wässrigen Lösungen in weissen Flocken nieder, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in krystallinischen Flocken ab.

**Sylvinsaures Bleioxyd**,  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{O}_3$ , wird durch Fällen der Säure mit Bleizucker, beide in alkoholischer Lösung, als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten; er backt nach dem Trocknen bei  $100^\circ \text{C}$ . zusammen, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in Aether.

Nach Laurent unterscheidet sich die Pyromarsäure von der Sylvinsäure des Colophoniums nur durch das Verhalten des Bleisalzes, da verdünnte heisse alkoholische Lösungen von Bleizucker und Pyromarsäure beim Mischen nicht sogleich einen Niederschlag geben, indem sich das Salz hier allmählig in feinen langen Krystallnadeln ausscheidet.

**Sylvinsaures Eisenoxydul** ist weiss, oxydirt sich aber schnell an der Luft.

**Sylvinsaures Eisenoxyd** ist gelb, löst sich in Terpentinöl.

**Sylvinsaures Kali** ist farblos, von harzartigem Ansehen, ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, nicht in fettem Oel oder Terpentinöl. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz von reinem oder kohlensauren Alkali gefällt. Aus der heissen weingeistigen Lösung des Kalisalzes scheidet sich auf Zusatz von weingeistiger Lösung von Sylvinsäure beim Erkalten ein saures Salz in nadelförmigen wolligen Krystallen ab, das in Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich ist, leicht in heissem Weingeist; es löst sich nicht in Aether und Terpentinöl; es schmilzt leichter als das Harz.

**Sylvinsaures Kupferoxyd**,  $\text{CuO} \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{O}_3$ , aus der alkoholischen Lösung der Säure durch essigsaures Kupferoxyd im Ueberschuss gefällt, ist ein lockeres hellblaues Pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist. Es ist leicht löslich in Aether, Oelen und Weingeist, mit denselben eine klebende Masse bildend.

**Sylvinsaure Magnesia** ist unlöslich in Wasser, aber in absolutem und in Wasser haltenden Alkohol leicht löslich.

**Sylvinsaures Manganoxydul** ist ein weisser pulveriger Körper, der sich in Weingeist nicht löst, in Aether, flüchtigen und fetten Oelen aber leicht löslich ist.

**Sylvinsaures Silberoxyd**:  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{O}_3$ . Eine weingeistige Lösung der Sylvinsäure wird durch in Weingeist gelöstes salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt, auf Zusatz von wenig Ammoniak scheidet sich das Salz krystallinisch ab, es ist ein wenig in absolutem Weingeist, leichter in Aether löslich; in Terpentinöl löst es sich, beim Erhitzen scheidet sich dann ein blaues Pulver ab, das fast Metallganz hat, und bei durchfallendem Licht durchscheinend und roth ist; nach Unverdorben ist dieser Niederschlag ein Silberoxydulsalz von oxydirtter Sylvinsäure.

**Sylvinsaures Zinkoxyd** verhält sich wie das Manganoxydulsalz.

**Sylvinsaurer Kalk** bildet kleine glänzende Krystallkörner, die in Alkohol löslich sind. Fe.

**Symbole, chemische**, sind die Zeichen, welche wir für die verschiedenen Körper benutzen (s. Formeln, chemische, 2. Aufl. Bd. III, S. 174).

**Symmorphose** nennt Liebig<sup>1)</sup> die Art der Metamorphose, wo zwei oder mehrere einfachere Atome zu einem Atom höherer

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 255.

Ordnung zusammentreten, wenn z. B. die Umwandlung von 2 Atomen Cyankalium und 1 Atom Cyaneisen zu Ferrocyankalium, von 3 Atomen Cyansäure zu 1 Atom Cyanursäure, von cyansaurem Ammoniumoxyd zu Harnstoff u. s. w. vor sich geht.

### Sympathetische Dinte s. unter Dinte.

**Symphytum**, eine zu den Boragineen gehörende Pflanzengattung. *S. asperrimum* enthält in 100 Thln. des frischen Krautes: 88 Wasser, 6,0 in Wasser, 3,2 in verdünnter Kalilauge lösliche Stoffe, 2,6 Faser, 2,3 kohlensäurefreie Asche. Diese enthält in 100 Thln.: 31,3 Kali, 10,9 Natron, 20,5 Kalk, 1,2 Magnesia, 0,4 Thonerde, 17,2 Kieselsäure, 3,9 Schwefelsäure, 11,4 Phosphorsäure, 3,1 Chlor.

Die Wurzel von *Symphytum officinale* enthält viel Pflanzenschleim ( $C_{12}H_{10}O_{10}$ , Schmidt), auch etwas Asparagin. Fe.

**Sympiezometer** ist der Name eines eigenthümlichen Barometers, das von dem Mechaniker Adie in Edinburg zum Gebrauche auf dem Meere angegeben wurde, und das seiner Zeit, namentlich von mehreren Polarreisenden, als ganz vorzüglich für den Gebrauch auf der See gepriesen wurde. James Forbes unterzog dasselbe einer genauen Prüfung und zeigte, dass es, wenigstens bei dem Gebrauche auf dem Lande, einem guten Barometer weit nachstehe.

Das Instrument besteht aus einer ungefähr 18 Zoll langen, 0,7 Zoll weiten Glasröhre, welche oben und unten zwei etwa 2 Zoll lange und 0,5 Zoll weite Röhren trägt, ähnlich einem Heber-Barometer, das oben und unten eine weitere Röhre hat, die durch eine enge Röhre verbunden sind. Das obere Gefäß wird mit Wasserstoffgas gefüllt, das durch gefärbtes Mandelöl abgesperrt ist. Die Scale wird empirisch bestimmt; sie, die barometrische Scale, ist auf einer zweiten verschiebbar, wodurch die Correction wegen der Temperatur ausgeführt wird. Ein Thermometer ist zur Seite angebracht.

Der Apparat ist wieder ausser Gebrauch gekommen. Hz.

**Symplesit** nannte A. Breithaupt<sup>1)</sup> ein auf der Grube Freudiger Bergmann zu Klein-Friesa bei Lobenstein im sächsischen Voigtlande, angeblich auch auf Königszeche zu Kaulsdorf bei Saalfeld in Thüringen vorgekommenes Mineral, welches wahrscheinlich wie die Kobaltblüthe oder der Erythrin zusammengesetzt ist, anstatt Kobaltoxydul aber Eisenoxydul enthält, auch in den Krystallgestalten täuschende Aehnlichkeit hat. Es fand sich der Symplesit nur in zarten mikroskopischen Krystallen, theils in kleinen büschelförmigen Partien, die aus strahlig gruppirten faserigen Krystallen zusammengesetzt sind, theils auch derb mit ebenem Bruche. Spaltbarkeit vollkommen parallel den Längsflächen. Der Symplesit ist blassindigblau bis zum Mittel zwischen diesem, und seladongrün, glasartig, auf den vollkommenen Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, durchscheinend bis halbdurchsichtig, ziemlich milde, hat blassblauen Strich, Härte = 2,0 bis 2,5, specifisches Gewicht = 2,9. Ausser den wesentlichen Bestandtheilen Eisenoxydul, Arseniksäure und Wasser finden sich Spuren von Schwefelsäure und Mangan. Im Glaskolben erhitzt, giebt er Wasser und beim

<sup>1)</sup> Dessen Handb. d. Min. 1841, Bd. II, S. 139.



Glühen arsenige Säure, vor dem Löthrohre in der Zange ist er nicht schmelzbar, doch wird er schwarz und magnetisch; auf Kohle entwickelt er Arsengeruch und wird schwarz, mit Flüssen reagirt er auf Eisen und Soda und zeigt Spuren von Mangan. K.

Synantherin, syn. für Sinistrin (s. d. Art. Bd. VII, S. 996), wegen des Vorkommens der Substanz in der Wurzel vieler Synanthereen.

Synaphie. Wird ein fester Körper von einer Flüssigkeit benetzt, so kommt bei den Erscheinungen der Capillarität, der sogenannten Adhäsionsplatten und ähnlichen nur die Cohäsion der Flüssigkeitstheile unter sich in Betracht, und für diese Erscheinungen gebraucht Frankenheim den Ausdruck Erscheinungen der Synaphie. Wo dagegen ein fester Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung steht, welche den ersten nicht benetzt, da treten die Erscheinungen der Prosaphie nach Frankenheim auf<sup>1)</sup>. Hz.

Synaphinerz, syn. Fergusonit.

Synaptase s. bei Emulsin.

Syndesmide nennt Laurent die gepaarten Verbindungen.

Synovia. Synovialwasser<sup>2)</sup>. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Physiologie das Secret der Synovialkapseln der Gelenke: seröser mit Epithelialüberzug versehener Häute, denen jede drüsige Structur vollkommen abgeht, so dass die Secretion durch die Auflösung der abgestossenen Epithelien in dem alkalischen transsudirten Blutserum vermittelt zu sein scheint (Frerichs). Die Synovia dient dazu, die das Gelenke belebenden Theile glatt und schlüpfrig zu erhalten.

Sie ist ein klares farbloses oder gelblich gefärbtes Liquidum von schleimiger fadenziehender Consistenz und alkalischer Reaction. Ihre mikroskopischen Formbestandtheile sind abgestossene Theile des Epithelialüberganges der Kapsel in verschiedenen Stadien der Entwicklung und Rückbildung, ferner mit den Schleim- oder Speichelkörperchen übereinstimmende granulirte Kernbildungen.

Chemische Analysen der Synovia wurden angestellt von Margueron, Vauquelin, Bostock, John, Lassaigne und Boissel. Die genauesten Untersuchungen darüber verdanken wir Frerichs, der zuerst nachwies, dass die Synovia ausser Albumin, Extractivstoffen und Fett, so wie den gewöhnlichen Salzen des Blutserums: Chlornatrium, phosphorsauren und schwefelsauren Alkalien, nebst Erdphosphaten und kohlensaurem Kalk, einen mit dem löslichen Schleimstoff Scherer's (Bd. VII, S. 347) in allen Reactionen übereinstimmenden Körper enthält. Mit Essigsäure giebt die Synovia einen im Ueberschuss der Säure unlöslichen weissen Niederschlag. Entfernt man das

<sup>1)</sup> Die Lehre von der Cohäsion von Frankenheim. Breslau 1835.

<sup>2)</sup> Literatur: Margueron, Crell's Annal. 1794. Bd. I, S. 836; Derselbe, Annal. de chim. T. XIV, p. 123. — Lassaigne et Boissel, Journ. de pharm. T. VIII, p. 206. — John, chem. Schrift. Bd. VI, S. 146. — Bostock, Meckel's Arch. Bd. IV, S. 607. — Frerichs, R. Wagner's Handwörterb. d. Physiolog. Bd III, S. 463. — Virchow, Würzb. Verhandl. Bd. II, S. 281.

Albumin durch Kochen, so erhält man ein schleimiges Filtrat, welches ebenfalls durch Essigsäure fällbar ist. Die Flüssigkeit wird ausserdem gefällt durch Alkohol, Alaun, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd. Der durch Essigsäure erzeugte Niederschlag löst sich auf Zusatz von Salzsäure auf, und in dieser Lösung erzeugt Blutlaugensalz keinen Niederschlag. Dies sind die Reactionen des Schleimstoffs.

Die nachstehenden, von Frerichs ausgeführten Analysen geben ein Bild ihrer quantitativen Zusammensetzung, und lassen zugleich den Einfluss erkennen, den Ruhe oder Bewegung auf selbe ausübt.

	I.	II.	III.
	Synovia eines neugeborenen Kalbes	eines im Stalle gemä- steten Ochsen	eines auf die Weide getrie- benen
Wasser . . . . .	965,7	969,9	948,5
Feste Stoffe . . . . .	34,3	0,1	51,5
Schleimstoff . . . . .	3,2	2,4	5,6
Albumin und Extractivstoffe . . . . .	19,9	15,7	35,1
Fett . . . . .	0,6	0,6	0,7
Organische Salze . . . . .	10,6	11,8	9,9
	1000,0	1000,0	1000,0

Frerichs folgert aus diesen Untersuchungen, dass die Bewegung auf die Zusammensetzung der Synovia grossen Einfluss äussert. Thiere, die anhaltend im Stalle verbleiben, ebenso Neugeborene zeigen stets eine weit grössere Menge Synovia, die farblos, wenig klebrig, arm an Zellkernen und arm an Schleimstoff ist. Bei starker und häufiger Bewegung dagegen ist die Menge der Synovia fast um die Hälfte geringer; sie ist dicklicher, klebriger, reicher an Schleimkörperchen, die Quantität der organischen Bestandtheile, namentlich des Schleimstoffs, ist vermehrt, jene der anorganischen Salze aber vermindert.

Nach Virchow ist der Inhalt der Sehnenscheiden und Schleimbeutel der Synovia verwandt, ebenso nach Frerichs der Inhalt der Honiggeschwülste (*Meliceris*, Colloidkysten). G.-B.

Synthese, synthetische Chemie s. unter Chemie.

Syntonin, syn. Fleischfibrin (s. unter Blutbilder, 2te Aufl. Bd. II, 2, S. 142 und 334). Das Aequivalent ist, nach Boeckler<sup>1)</sup>,  $C_{144} H_{112} N_{18} O_{42} S$ .

Syria wurde ein in den englischen Handel kommender rother Farbstoff genannt, der ein dunkelbraunrothes geruch- und geschmackloses, Wasser und Alkohol roth färbendes, in der Hitze unter Horngeruch verbrennendes Pulver darstellt. Nach Virey<sup>2)</sup> besteht es aus den nicht völlig erschöpften Rückständen von *Coccus ilicis*; ist demnach grösstentheils Chitin mit anhängendem Coccusroth. G.-B.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 195. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. T. XXVI, p. 167.

*Syringa vulgaris* L. Es sind die verschiedenen Theile dieser Pflanze untersucht; in den Blättern ist, nach Dumenil <sup>1)</sup>, auch Schleimzucker enthalten; Ludwig <sup>2)</sup> fand darin wie in den jungen Zweigspitzen Mannit; Bernays in den Blättern und Zweigen wie in der Rinde Syringin (s. d. Art.); Maillet in den Blättern und Fruchtkapseln Lilacin (s. d. Art. Bd. IV, S. 922); nach Mulder <sup>3)</sup> hat der wachsartige Stoff der Blätter die Zusammensetzung von gewöhnlichem Wachs. Der Riechstoff der Blüthen mit Aether ausgezogen ist, nach Favrot <sup>4)</sup>, ein dickflüssiges Oel, aus einem wachsartigen Körper und einem dünnflüssigen Oel gemengt. Die Frucht der Pflanzen ist von Petroz und Robinet <sup>5)</sup> untersucht; Maillet hat, wie angegeben, Lilacin daraus dargestellt.

Syringin nennt Bernays <sup>6)</sup> einen Körper, der, nach ihm, in den Blättern und der Rinde der *Syringa vulgaris* L. enthalten ist; welcher Körper vielleicht identisch ist mit dem noch unvollständig bekannten Lilacin von Meillet (s. Bd. IV, S. 922), obgleich es in einigen Eigenschaften abweicht. Ludwig <sup>7)</sup> meint, dass Bernays' Syringin ein Gemenge sei, wesentlich Mannit und Lilacin enthaltend. Eine weitere Untersuchung hat hier zu entscheiden.

Zur Darstellung des Syringins wird die wässerige Abkochung der Blätter und jungen Zweige der Pflanze mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupsdicke abgedampft, und darauf mit 90procentigem Alkohol versetzt, um Gummi und überhaupt fremde Stoffe abzuscheiden; die klare Flüssigkeit gesteht nach dem Abdampfen beim ruhigen Stehen zu einem Krystallbrei, der durch Abpressen und Abwaschen mit Wasser gereinigt wird. Von 1000 Thln. Rinde wurden 5 Thle. Syringin erhalten.

Das Syringin besteht aus feinen weissen glänzenden Prismen, es schmeckt eigenthümlich ekelhaft, mehr süsslich und kratzend als bitter; es löst sich in 8 bis 10 Thln. Wasser und in ebenso viel Alkohol, ist unlöslich in Aether. Durch Erhitzen wird es zersetzt; in Schwefelsäure löst es sich anfangs mit grünlichgelber bald schön blau werdender Farbe; durch Zusatz von Wasser wird die Lösung amethystroth, durch Alkalien wird die Flüssigkeit entfärbt.

*Fe.*

Syrup, Zuckersyrup, heisst eine gesättigte Zuckerlösung, namentlich die Melasse, die beim Krystallisiren von Zucker erhaltene Mutterlauge (s. unter Zuckerfabrikation).

Syrupe nennt man gewisse Arzneiformen, welche Zucker entweder bloss in Wasser oder in dem Decoct oder Infusum einer Arzneisubstanz aufgelöst enthalten. Einige werden auch mit wenigen Aufgüssen, andere statt der Infusionen mit ausgepressten und gegohrenen Fruchtsäften bereitet. Sie sind etwas dickflüssig und haben Geruch und

<sup>1)</sup> Tromsd. N. Journ., Bd. XI, 2, S. 117. — <sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. [2.] Bd. XCI, S. 289. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 172. — <sup>4)</sup> Journ. de chim. méd. (1838), T. XIV, p. 212. — <sup>5)</sup> Journ. de pharm. (1824), T. X, p. 139. — <sup>6)</sup> Buchner's Repert., Bd. LXXIV, S. 348; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 320. — <sup>7)</sup> Archiv d. Pharm. [2.], Bd. XCI, S. 289.



Geschmack der dazu verwendeten Substanzen. Das Verhältniss von Zucker zu der Flüssigkeit ist durchschnittlich  $\equiv 10:16$ . Die Darstellung ist einfach: der Zucker wird durch Erhitzen in der betreffenden Flüssigkeit aufgelöst, die Lösung einmal aufgekocht, so dass die Unreinigkeiten an die Oberfläche kommen und dann durch Flanell colirt. Bei einigen Syrupen, z. B. beim Mandel- und Veilchensyrup unterlässt man das Kochen, eine gelinde Erwärmung im Wasserbade ist hinreichend. Hin und wieder werden sie geklärt. Dies geschieht durch Aufkochen mit Eiweiss und Coliren. Es ist zweckmässig, die Syrupe nach der Darstellung zu wiegen und den beim Kochen entstandenen Gewichtsverlust durch Wasser oder Wein zu ersetzen. Für die mit Fruchtsäften, von Himbeeren, Kirschen, Maulbeeren, Kreuzbeeren u. s. w., bereiteten Syrupe ist es wichtig, dass die Gährung der Säfte richtig vollzogen ist; ungegohrene oder nicht hinreichend gegohrene Säfte geben mit Zucker eine Gallerte, welche nicht fliesst, bei zuweit getriebener Gährung werden die Säfte missfarbig, verlieren auch wohl von ihrem eigenthümlichen Arom. Entweder presst man die Früchte gleich, nachdem sie gequetscht worden, und lässt den ausgepressten Saft in gläsernen Häfen oder irdenen Töpfen an einem temperirten Orte gähren, oder man unterwirft die gequetschte Masse erst der Gährung und presst nachher aus. Das Pressen ist im letztern Falle bequemer, die Presssäcke reissen nicht so leicht, weil die Masse compacter ist. Die gegohrenen Säfte werden filtrirt, wenn jedoch der rechte Zeitpunkt bei der Gährung wahrgenommen ist, so kann man sie auch vollkommen klar mit dem Heber von dem Bodensatze abziehen und etwa nur die untersten Schichten filtriren. Unbedenklich kann man sich zur Bereitung dieser Syrupe blanker kupferner Kessel bedienen, zinnerne oder verzinnte Geräthschaften verändern die Farbe derselben leicht, indem sich darin etwas Zinn auflöst. Dagegen scheinen zinnerne Geräthschaften bei dem Veilchensyrup vortheilhaft zu sein, indem sie die Farbe, auf die es hier hauptsächlich ankommt, erhöhen, ohne doch dem Syrup etwas Schädliches beizufügen.

Mit Ausnahme einiger, die es ihrer Natur nach nicht sein können, wie Ammoniakgummi- und Mandelsyrup, müssen die Syrupe klar sein und keinen Absatz bilden. Einige, z. B. der Orangensyrup, setzen bei längerer Aufbewahrung Zuckerkrystalle ab; aus dem Mannasyrup scheidet sich zuweilen Mannit ab. Man muss ihn dann unter Zusatz von etwas Wasser nochmals aufkochen oder erwärmen. Die Aufbewahrung der Syrupe geschieht an einem kühlen Orte im Keller. Von solchen, deren Bereitung nicht an eine bestimmte Jahreszeit gebunden ist, macht man nur einen dem Verbrauch entsprechenden Vorrath. In der Officin halte man besonders in den warmen Sommermonaten immer nur kleine Vorräthe. Eine beginnende Gährung muss durch sofortiges Aufkochen mit etwas Wasser gehemmt werden. Die Haltbarkeit der mit Fruchtsäften bereiteten Syrupe befördert man durch folgende Behandlung: man füllt den Syrup in gläserne Flaschen so weit ein, dass etwa nur noch ein Zoll Raum bis unter den Kork bleibt; die Flaschen werden dann sehr genau verkorkt, mit Blase überbunden und zwei Stunden lang in Wasser von  $60^{\circ}$  C. gestellt; nach dem Erkalten schüttelt man sie stark.

Der Mandelsyrup scheidet sich leicht in zwei Schichten, ohne jedoch deshalb gerade verdorben zu sein. Die Schichten lassen sich

durch Schütteln leicht wieder vermischen. Nach Gruel<sup>1)</sup> erhält man einen Mandelsyrup, der sich nie scheidet, auf folgende Art: die geschälten und wohl abgetrockneten Mandeln werden mit  $\frac{4}{9}$  der vorgeschriebenen Menge Zucker ohne Wasserzusatz so lange gerieben, bis ein gleichförmiger Teig daraus gebildet ist, dann setzt man nach und nach  $\frac{2}{3}$  des vorgeschriebenen Wasserquantums zu, presst aus, wäscht den Rückstand auf dem Colatorium mit dem letzten Drittel Wasser nach und erwärmt die Flüssigkeit unter Zusatz des noch fehlenden Zuckers bis zur Auflösung. Schneller kommt man zum Ziele, wenn die ganze Menge Zucker mit den Mandeln möglichst fein gerieben und dann durch ein ziemlich feines Sieb geschlagen wird. Das Pulver rührt man mit der vorgeschriebenen Menge lauwarmen Wassers nach und nach an und colirt, nachdem der Zucker gelöst ist. Einen sehr haltbaren Mandelsyrup erhält man ferner, nach Mohr, indem man 8 Unzen süsse und 2 Unzen bittere Mandeln mit  $\frac{1}{2}$  Pfund Zucker im Marmormörser mit Zusatz von 12 Unzen fetter Kuhmilch feinreibt und auspresst. Der Rückstand wird nochmals mit 6 Unzen Milch gerieben und wieder ausgepresst. In den vereinigten Colaturen löst man bei möglichst schwacher Erwärmung  $2\frac{1}{2}$  Pfund Zucker und setzt endlich 2 Unzen Orangenblüthwasser zu. Wp.

Syrupzucker nennt Ventzke einen optisch indifferenten Zucker, der beim Kochen von Rohrzucker mit Wasser oder beim Schmelzen desselben (amorpher Zucker) entsteht, vielleicht nur ein Gemenge von Rohrzucker mit Fruchtzucker (s. unter Zucker).

Systyl, syn. Basaltjaspis.

Szesko, der Name des ungarischen Soda (s. d. Art. d. Bd. S. 1).

## T.

**Tabak.** Zu den Präparaten, die wir als Tabak bezeichnen, und die man zum Rauchen, Schnupfen und Kauen gebraucht, werden die Blätter verschiedener Species des Genus *Nicotiana* benutzt, welche Pflanzengattung den Namen nach Nicot erhielt, französischem Gesandten in Portugal, der 1560 den Samen der Pflanze von dort nach Frankreich brachte, von wo sie sich dann weiter durch Europa verbreitete. Es giebt viele Species von *Nicotiana*, manche Botaniker nehmen an 40 verschiedene an; wie weit die einzelnen eigene Arten sind, wie weit etwa durch Cultur hervorgebracht, ist hier nicht zu erörtern; Die häufiger cultivirten Tabaksorten scheinen hauptsächlich zu vier Species zu gehören: *Nicotiana Tabacum*, Virginischer Tabak; *N. macrophylla*, Maryland-Tabak; *N. rustica*, Bauern-Tabak; *N. quadrivalvis*, vierklappiger Tabak.

Die Tabakpflanze ist im tropischen Amerika einheimisch, sie wird jetzt in allen Welttheilen angebaut, und gedeiht unter sehr verschiedenen klimatischen Verhältnissen bis zum 50sten Breitegrade, am besten

<sup>1)</sup> Geiger's Magaz. f. Pharm. Bd. III, S. 59.

zwischen dem 15ten und 35sten Grad bei nicht allzu sehr wechselndem Klima. Die Cultur dieser Pflanze ist für viele Gegenden bei dem ungeheuern Verbrauch von Tabak von grösster Wichtigkeit. Die Benutzung zum Rauchen, Schnupfen und Kauen ist bekannt <sup>1)</sup>; es ist gewiss auffallend, dass dieser sonderbare Gebrauch sich verhältnissmässig rasch so allgemein verbreitet hat, und sich bei Völkern auf den verschiedensten Stufen der Cultur findet. Columbus soll schon 1492 auf der Insel Guanahani die Indianer rauchend gefunden haben; dieser Gebrauch fand sich dann aber auch auf Haiti in Mexiko und überhaupt bei allen Völkern Mittel-Amerikas; zum Theil erst durch die Spanier kam er nach Nord- und Südamerika, wo er oft einen Theil der religiösen oder festlichen Ceremonien ausmachte.

Die Tabakpflanze scheint erst Mitte des 16ten Jahrhunderts nach Europa gebracht zu sein, sie kam zuerst nach Spanien und Portugal, dann nach Frankreich und Deutschland und später in die übrigen Länder. Von Europa kam die Pflanze dann auch nach Afrika und Asien. Anfangs ward der Tabak nur als Arzneimittel gebraucht; gegen Ende des 16ten Jahrhunderts soll der Gebrauch des Rauchens durch Seeleute nach Europa gekommen sein, und in England sich bald verbreitet haben; in Frankreich und Deutschland kam das Rauchen Anfangs des 17ten Jahrhunderts auf. Das Tabakrauchen fand oft von Seiten der Regierung wie der Geistlichkeit heftige Verfolgung; 1624 schon soll eine päpstliche mit dem Bann drohende Bulle gegen das Schnupfen in der Kirche erlassen sein. Im Anfang des 17ten Jahrhunderts soll das Rauchen nach Asien, früher schon nach Afrika gekommen sein, später nach Australien. Der Gebrauch des Tabaks ist daher eine verhältnissmässig neuere Sitte, doppelt auffallend ist daher der enorme Verbrauch; v. Reden <sup>2)</sup> berechnet die Einfuhr von Tabak nach Europa zu nahe 2 Millionen Centner, die europäische Production zu 3 Millionen daher den Gesamt-Consum zu 5 Millionen Centner, oder fast 2 Pfund per Kopf jährlich.

Die Blätter der Tabakpflanze sind zuerst von Posselt und Reimann <sup>3)</sup> untersucht; sie fanden in 1000 Theilen:

Nicotin . . . . .	0,6	Aepfelsäure, äpfelsaure	
Nicotianin . . . . .	0,1	und salpetersaure Salze	9,7
Bitteren Extractivstoff.	28,7	Sonstige Kalisalze . . .	1,2
Harz . . . . .	2,7	Phosphorsäuren Kalk. . .	1,7
Eiweiss und Kleber . .	13,1	Holzfaser, Wasser u. s. w.	924,8
Gummi . . . . .	17,4		

Der Gehalt des Tabaks an Nicotin, diesem giftigen Alkaloid  $= C_{10}H_7N$ , welches namentlich durch den Process Bocarmé in weiterem Kreise bekannt geworden ist, hat sich bei späteren Untersuchungen viel bedeutender gezeigt als Posselt und Reimann annahmen; Schlösing <sup>4)</sup> fand in französischen Tabaksblättern 3 bis 8, ein Mal sogar fast 9 Proc. Nicotin, in solchen von Kentucky 6 Proc., Virginien 6,8 Proc., Maryland 2,3 Proc., Havanna nicht ganz 2 Proc. Ni-

<sup>1)</sup> Vergl. Tiedemann: Geschichte des Tabaks etc. Frankfurt. Brönnner 1854. — v Bibra: Die narkotischen Genussmittel etc. Nürnberg Schmid 1855, S. 307.

<sup>2)</sup> Statistik von Europa. Wiesbaden 1854, S. 494. — <sup>3)</sup> Geiger's Mag. Bd. XXIV, S. 138; Bd. XXV, [2.] S. 57. — <sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 230; Pharm. Centralbl. 1847, S. 171.



cotin. Lenoble<sup>1)</sup> fand im Paraguay-Tabak 1,8; 2,0; 5,5 und 6 Proc. Nicotin; feinere Tabake enthalten weniger Nicotin als ordinäre Sorten; nach Schlösing soll ein guter Rauchtabak höchstens 2 bis 4 Proc. Nicotin enthalten.

Schlösing<sup>2)</sup> bestimmt den Gehalt des Tabaks an Nicotin, indem er die Blätter mit Ammoniak haltendem Aether auszieht, durch Verdampfen das Ammoniak und den Aether entfernt, worauf im Rückstand das Nicotin mit titrirter Säure gesättigt, und so durch Rechnung gefunden wird. Schiel<sup>3)</sup> hat einen Apparat zum Extrahiren der Tabaksblätter mit Aether angegeben.

Ein anderer flüchtiger bis jetzt wenig bekannter Stoff des Tabaks ist das Nicotianin oder Tabakscamphor (s. Bd. V, S. 567). Vauquelin<sup>4)</sup> fand im Tabak eine organische Säure, nach ihm Aepfelsäure, was Posselt und Reimann bestätigten; Barral glaubte aber, dass diese Säure eine eigenthümliche Tabaksäure sei; nach Goupil<sup>5)</sup> ist diese Säure Aepfelsäure mit ein wenig Citronsäure; aus 100 Grm. trockenen Blättern erhält er 3 bis 4 Grm. saures äpfelsaures Ammoniak.

Von unorganischen Bestandtheilen findet sich im Tabak namentlich Salpetersäure an Basen gebunden; Schlösing<sup>6)</sup> fand, dass diese Säure in grösserer Menge in der Hauptrippe des Blattes, viel weniger in dem übrigen Theil desselben enthalten sei; er fand bei verschiedenen Sorten in der Hauptrippe von 0,15 bis 6,1 Proc. Salpetersäure, in dem ausgerippten Blatte von 0,02 bis 2,0 Proc. Säure. Der grosse Gehalt an Salpetersäure ist wohl als auffallend zu bezeichnen; nimmt man an, dass die Säure an Kali gebunden ist, so hat man 6,1 Säure = 11,4 salpetersaurem Kali, d. i. etwa  $\frac{1}{9}$  der trockenen Substanz; man begreift dass eine solche Substanz, wenn trocken, sich leicht entzünden lässt, und lebhaft brennt; zu bemerken ist aber, dass das Blatt selbst sehr viel weniger salpetersaures Salz enthält.

Von anderen unorganischen Substanzen ist namentlich Phosphorsäure zu erwähnen, die meistens an Eisenoxyd, zuweilen an Kalk gebunden ist. Ferner Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlorkalium und Chloratrium, Kali, seltener Natron (nach Schlösing fehlt Natron ganz), Kalk und Magnesia, theils an unorganische theils an organische Säuren gebunden. Schlösing<sup>7)</sup> hat in neuerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass die Beschaffenheit dieser Salze wesentlichen Einfluss auf die Verbrennlichkeit des Tabaks haben, d. h. auf die Eigenschaft, eine leicht verbrennliche Kohle zu geben, und nach jedesmaligem Anziehen durch den Raucher einige Zeit in Glut zu bleiben; er fand, dass die Asche eines verbrennlichen Tabaks merkbar kohlen-saures Kali enthält, dass also in dem Tabak das Kali hauptsächlich mit organischen Säuren verbunden war, während die Asche von schwer verbrennlichem Tabak wohl schwefelsaures Kali und Chlorkalium, aber kein kohlen-saures Kali enthält, dagegen findet sich kohlen-saurer Kalk; in diesem Tabak sind also die organischen Säuren mit Kalk verbunden. Schlö-

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXII, p. 80; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 531. — <sup>2)</sup> A. a. O. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 257. — <sup>4)</sup> Annal. de chim. [1.] T. LXXI, p. 189. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVII, p. 503 (s. auch unter Aepfelsäure 2te Aufl. Bd. I, S. 177). — <sup>6)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XL, p. 479; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 142. — <sup>7)</sup> Compt. rend. T. L, p. 642 u. 1027; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 143.

sing fand, dass man daher einen schwer verbrennlichen Tabak leicht verbrennlich machen kann, wenn man ihm das Kalisalz einer organischen Säure in solcher Menge zusetzt, dass der Kaligehalt der Asche die Menge der Schwefelsäure und Salzsäure überwiegt. Umgekehrt wird ein gut brennender Tabak schwer verbrennlich, wenn man ihm ein Sulfat von Kalk, Magnesia, Ammoniak oder die entsprechenden Metallchloride in solcher Menge zusetzt, dass die Menge der Salzsäure oder Schwefelsäure die des Kalis überwiegt, so dass sich in der Asche kein kohlensaures Kali findet.

Die Gesamtmenge der Asche beträgt etwa 18 bis 23 Proc. der trockenen Blätter; nach Casaseca<sup>1)</sup> enthält guter Havannatabak 16 bis 16,8 Proc., geringer 17,8 bis 19,4 Proc. Asche, im letztern fand sich eine Spur Jod, in den guten Sorten nicht. Vogel<sup>2)</sup> fand im türkischen Tabak von verschiedenen Bezugsquellen 17 bis 23 Proc., im russischen Tabak 21,9 bis 24,9, im griechischen 19 Proc. Asche. Will und Fresenius haben die Asche von verschiedenen ungarischen Tabaksorten (Nr. I bis VIII) untersucht; Merz hat die Asche von Tabak aus der Umgegend von Nürnberg (IX) analysirt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Aschenprocente der trockenen Substanz:									
a. Blätter . . . . .	18,9	19,8	23,0	21,1	23,3	23,3	22,8	27,3	—
b. Stengel . . . . .	22,9	32,5	19,8	—	—	—	—	—	—
Kali . . . . .	29,1	18,2	8,2	19,5	9,7	9,3	10,3	11,2	26,9
Natron . . . . .	2,2	—	—	0,3	—	—	—	—	2,7
Kalk . . . . .	27,7	27,8	42,8	44,5	49,3	49,4	39,5	47,0	39,5
Magnesia . . . . .	7,2	15,7	13,9	11,1	14,6	15,6	15,0	12,8	9,6
Chlornatrium . . . . .	0,9	11,4	2,2	3,5	4,6	3,2	6,4	2,6	9,6
Chlorkalium . . . . .	—	3,9	8,5	—	4,4	3,3	3,0	3,0	—
Phosphorsaur. Eisenoxyd . . . . .	8,8	6,8	6,1	4,3	5,2	6,7	7,5	6,3	4,2
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	—	—	—	6,0	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	6,4	10,1	8,0	5,6	6,7	6,1	9,4	5,1	—
Kieselerde . . . . .	17,6	6,0	9,3	5,1	5,5	6,3	8,3	12,0	4,5
Schwefelsäure . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2,8

Hertwig<sup>3)</sup> fand nachstehende Resultate:

		Asche von Tabak	
		von Havanna	aus Hannover
Löslich in Wasser.	Kohlensaures Kali . . . . .	6,2	Schwefelsaures Kali . 11,1
	Kohlensaures Natron . . . . .	1,9	Kohlensaures Natron . 1,6
	Schwefelsaures Natron . . . . .	7,4	Schwefelsaures Natron . 1,1
	Chlornatrium . . . . .	8,6	Chlornatrium . . . . . 9,2
Unlöslich in Wasser.	Kohlensaurer Kalk . . . . .	51,4	Kohlensaurer Kalk . 40,0
	Magnesia . . . . .	7,1	Magnesia . . . . . 4,2
	Phosphorsaure Erden . . . . .	9,0	Phosphorsaure Erden . 17,9
	Kieselsäure . . . . .	8,3	Kieselsäure . . . . . 15,2

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 479. — <sup>2)</sup> Buchner's Repert. (1858) Bd. VII, S. 100. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 112 u. 113.

Kappel<sup>1)</sup> fand in türkischem Tabak des Handels getrocknet 21,5 Proc. Asche, darin:

Kali . . . . .	0,3	Manganoxydul	0,06	Kohlensäure . . .	22,0
Natron . . . . .	0,8	Eisenoxyd . .	1,0	Phosphorsäure . .	3,0
Kalk . . . . .	40,4	Thonerde . .	1,0	Schwefelsäure . .	5,0
Magnesia . . . .	4,0	Kieselerde . .	19,0	Chlor . . . . .	0,6

Schlösing<sup>2)</sup> bestimmte bei dem auf verschiedenem Boden erwachsenen Tabak den Gehalt an Kali, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Chlor. Er fand bei zwölf verschiedenen Sorten in 100 Thln. luft-trockenen Blättern (90 Thle. trockene Substanz und 10 Thle. Wasser).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Kali . . . . .	1,0	1,0	2,6	1,7	2,1	1,6	2,2	2,5	1,1	0,8	1,4	2,0
Kalk . . . . .	7,7	7,5	6,6	7,2	6,2	7,3	6,2	6,6	8,5	8,3	7,7	7,4
Magnesia . . .	1,0	0,8	0,8	0,7	0,6	—	0,6	—	1,0	1,1	0,9	0,8
Schwefelsäure	1,0	0,9	1,0	0,9	0,8	1,0	0,8	1,0	0,8	0,8	1,0	1,0
Chlor . . . . .	0,7	0,5	0,4	1,6	0,4	0,4	0,4	0,5	1,8	1,7	—	0,5

In Bezug auf die Verbrennlichkeit fand Schlösing, Nro. IX und X waren unverbrennlich, I und II fast unverbrennlich, IV wenig verbrennlich, XI mässig XII ziemlich verbrennlich, VI und VII verbrennlich, III, V und VIII sehr verbrennlich.

Nach dem grossen Gehalt an Aschenbestandtheilen ist es klar, dass die Tabakspflanze dem Boden eine bedeutende Menge Mineralstoffe entzieht; Boussingault<sup>3)</sup> nimmt nach seinen Versuchen an, dass die auf 1 Hectare gebauten Tabakpflanzen (31111 Pflanzen) am 10. Sept. getrocknet 12980 Kilogrm. wogen, und 4501 Kilogrm. Kohlenstoff, 436 Kilogrm. Stickstoff, 115,5 Kilogrm. Phosphorsäure und 441,4 Kilogrm. Kali enthielten. Von der angegebenen Zahl Pflanzen ergab sich als Ernte 2986 Kilogrm. Tabaksblätter, worin 137 Kilogrm. Stickstoff, 22,6 Kilogrm. Phosphorsäure und 85 Kilogrm. Kali, so dass mit den Stengeln und Wurzeln 299 Kilogrm. Stickstoff, 92,2 Kilogrm. Phosphorsäure und 356 Kilogrm. Kali auf und in dem Felde blieben.

Danach bedürfen die Tabakspflanzen einer grossen Menge Mineralstoffe, und es ist natürlich, dass auf seit Alters angebauten cultivirtem Boden der Tabaksbau nur dort nachhaltend betrieben werden kann, wo man sich das nöthige Quantum Dünger verschaffen kann, um dem Lande die entzogenen Mineralstoffe wieder zu geben. Es ist daher gewiss merkwürdig, dass man in Amerika wie auch in Ungarn in einzelnen Gegenden demselben Boden wieder und wieder reiche Tabakernten entzieht, ohne dass ihm seit Menschengedenken auch nur zuweilen Dünger gegeben wäre. Kein Denkender kann daran zweifeln, dass hier dem Boden jedes Jahr gewisse Mengen Mineralstoffe entzogen sind, und dass er um ebensoviel ärmer daran wurde; es ist daher natürlich, dass er nach einer kürzeren oder längeren Reihe von Jahren erschöpft sein muss, wie dies die Erfahrung auch in Virginien gezeigt hat, wo man ein Jahrhundert lang auf demselben Felde Tabak oder Weizen anbaute, bis es diese Culturpflanzen ohne Dünger nicht

<sup>1)</sup> Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. IX, S. 85. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 148. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XLVI, p. 1007.



mehr hervorbrachte (Liebig<sup>1)</sup>). Die Art der Düngung soll auf die Beschaffenheit des Tabaks einen wesentlichen Einfluss haben; sehr häufig wendet man Gründüngung an; Schaf- und Pferdedünger soll einen Tabak geben, der stärker, schärfer und dunkelgefärbter ist, als bei Kuhmist; Landerer bemerkte in Griechenland, dass Dünger von Schafen und Ziegen einen widerlichen beissenden Tabak, Kuhdünger einen milden angenehmen Tabak gab; Schweinedünger soll einen Tabak von Anisgeruch geben.

Bei weitem der meiste Tabak wird zum Rauchen verwendet. Die reifen Blätter der Tabakspflanzen werden im Herbst gesammelt, man lässt sie in einem luftigen Raume welk werden und hängt sie dann zum Trocknen auf, dies dauert je nach der Witterung 8 bis 10 Wochen und selbst noch länger, worauf der Tabak in Bunde zusammengebracht wird. In Griechenland und in Ungarn soll der getrocknete Tabak ohne Weiteres geraucht werden. Meistens lässt man bei uns den Tabak, indem man ihn in Haufen bringt, etwas gähren, wodurch er nachreifen soll, er wird dann auf verschiedene Weise behandelt, welche die Fabrikanten meistens als grosses Geheimniss behandeln, er wird theils ausgelaugt, oder mit Beizen versetzt, oder bekommt sonst verschiedene Zusätze. Von Wichtigkeit ist besonders aber auch die mechanische Behandlung, Entfernen der Stiele und Hauptrippen, Mischen verschiedener Sorten, Schneiden u. s. w. Bei den Cigarren kommt dann noch die Fabrikation derselben das „Wickeln“ hinzu, wovon hier natürlich nicht weiter die Rede sein kann. Statt den Rauchtabak, wie es häufig geschieht, mit Kochsalzlösung anzufeuchten, wäre es vielleicht besser entsprechend Schlösing's Beobachtung, ihn mit Weinsteinlösung oder dergleichen anzufeuchten, um ihn verbrennlicher zu machen. Beim Rauchen des Tabaks findet nun eine unvollständige Verbrennung statt; indem ein Theil des Tabaks durch den Luftzutritt verbrennt, liefert er die nöthige Wärme (ähnlich wie bei der Verkohlung in Meilern) den anderen Theil durch eine trockene Destillation zu zersetzen, wie dies beim Rauchen in Pfeifen das Wasser und der Theer (Tabakssaft, Tabaksöl) welche sich als flüssige Producte sammeln, zeigen. Der fortgehende Tabaksrauch, von Unverdorben<sup>2)</sup> zuerst, dann genauer von Zeise<sup>3)</sup> untersucht, enthält theils Gase, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, vielleicht auch etwas Kohlenwasserstoff, theils solche Gase oder Dämpfe, die durch Erkältung condensirt werden können; nach Zeise Ammoniak, Buttersäure, wahrscheinlich Essigsäure, Paraffin, Brandöl und Brandharz, dagegen kein Kreosot; Melsens fand im Tabaksrauch auch Nicotin, dessen Vorhandensein hier auch schon aus den narkotischen Wirkungen hervorgeht, welche namentlich Anfänger in der Kunst des Rauchens zuweilen so schmerzlich empfinden. Vogel<sup>4)</sup> hat dann noch Schwefelwasserstoff und Blausäure im Tabaksrauch nachgewiesen, und den Gehalt daran sowie an Ammoniak im Tabaksrauch ermittelt. Er verbrennt zu dem Ende den Tabak in einem eigenthümlichen Apparat<sup>5)</sup>. 100 Grm. Tabak gaben nach Vogel 0,7 bis 2,8 Grm. Ammoniak;

<sup>1)</sup> Die Chemie in Anwend. auf Agrikultur etc. 5te Aufl. Braunschweig 1843, S. 151. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 399. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 212. — <sup>4)</sup> Buchner's Repert. Bd. VI, S. 1 u. 155; Bd. VII, S. 97 u. 314; Bd. VIII, S. 145; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 228 u. 231; Bd. CLII, S. 898; Chem. Centralbl. 1858, S. 468 u. 470; 1859, S. 535. — <sup>5)</sup> Buchner's Repert. Bd. VI, S. 155.

Misselbacher fand in Vogel's Laboratorium bei verschiedenen Sorten türkischen und russischen Tabak 0,066 bis 1,07 Proc. Ammoniak. Vogel zieht aus seinen Resultaten den Schluss, dass der Gehalt an Ammoniak mit dem Kaufpreis des Tabaks im umgekehrten Verhältniss stehe. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff zeigt sich beim Durchleiten des Tabakrauchs durch Bleizuckerlösung; von 100 Grm. Tabak wurden 0,03 bis 0,04 Grm. Schwefelwasserstoff erhalten; nach einigen Versuchen soll von 8 Thln. Schwefelsäure, die im Tabak ist, beim Rauchen etwa 1 Thl. als Schwefelwasserstoff fortgehen (Vogel). Wird der Tabakrauch in Kalilauge geleitet und nach Zusatz von Eisenoxyd-oxydulsalz der Niederschlag zuerst mit Salzsäure übergossen und dann zur Entfernung von Harz, Oel u. dergl. mit Alkohol und Aether abgewaschen, so bleibt reines Berlinerblau; bei zwei Versuchen ward von 100 Grm. Tabak 0,12, und ein zweites Mal 0,17 Grm. Berlinerblau erhalten (Vogel).

Dass die Producte des Tabakrauches je nach Luftzutritt in quantitativer Beziehung verschieden sind, ist begreiflich; es erklärt sich daher die verschiedene Einwirkung des Tabaks je nach der Benutzung zum Rauchen in Pfeifen oder in der Form von Cigarren.

Das Rauchen von Tabak scheint den Stoffwechsel zu verlangsamen, in mancher Beziehung kann man sagen, „dass er die Eigenschaften des Coca, den Hunger unfehlbar zu machen, des Weins, die Sorgen zu vertreiben, und des Caffees, aufzuheitern und zur Thätigkeit anzuregen vereinigt; in der That ist kaum ein anderes Mittel vorhanden, welches alle diese Eigenschaften in sich vereinigt, und zugleich keines, welches weniger schädlich auf die Gesundheit einwirkt, wenn es länger gebraucht wird, während es anfangs sehr häufig wirklich pathologische Erscheinungen hervorruft (v. Bibra)“. Dass übrigens das Rauchen unter Umständen besonders bei übermässigem Gebrauch nachtheilig wirken kann, braucht nicht erwähnt zu werden.

Der Schnupftabak wird entweder aus Blättern oder aus Carotten gemacht. Die Blätter, mit Salzwasser befeuchtet und geschnitten, werden in grossen Kammern aufgehäuft, wo sie eine Gährung erleiden, bei welcher sich viel Ammoniak entwickelt; nach 3 bis 5 Monaten werden sie gemahlen, worauf das gröbliche Pulver in grösseren Massen aufgehäuft und constant auf einer Temperatur von etwa 24° C. erhalten wird, hierbei tritt eine Gährung ein, wobei sich ein eigenthümlicher stark ammoniakalischer Geruch entwickelt; nach 2 bis 3 Jahren ist die Gährung vollendet.

Häufig werden die Tabaksblätter zuerst zu Carotten gezogen, indem man die gebeizten Blätter auf dem sogenannten Carottenzug in eiförmige stark gepresste Bündel von 1½ bis 2½ Fuss Länge verwandelt. Diese Carotten lässt man dann zuerst auf Haufen, später ausgebreitet liegen; es findet hier eine langsame Gährung statt; nach 4 bis 6 Monaten, besser nach 2 bis 3 Jahren, werden die Carotten zu Schnupftabak gemahlen.

Zum Beizen der Blätter für Schnupftabak wendet man verschiedenartige Mischungen, sogenannte Saucen, an, welche als Hauptbestandtheil kohlen-saures Kali und Salmiak, ausserdem wohl Kochsalz, Rosenwasser, häufig Tamarinden oder Pflaumenmus auch Rosinen, häufig Gewürze Zimmt, Vanille, zuweilen Rosenöl, Ambra und dergleichen beigemischt enthalten.

Durch mässiges Schnupfen scheint eine ähnliche Anregung wie durch Rauchen bewirkt zu werden, das Niesen wird nicht durch eine Reizung des Gehirns oder der Riechnerven bewirkt, sondern durch eine Reflexions-Erscheinung der *Medulla oblongata*; es wird durch die Hilfsnerven der Nase bedingt, welche die Riechhaut auch für andere Reize als Riechstoffe empfindlich machen (v. Bibra).

Früher sind nur in seltenen Fällen bei Schnupfern pathologische Erscheinungen beobachtet, in den letzten Jahren haben sich dagegen bei starken Schnupfern nicht selten Bleivergiftungen gezeigt, in Folge eines Bleigehaltes des Tabaks, der unzweifelhaft nur durch die Verpackung, reine oder verzinnte Bleifolie, hineingekommen war.

Schon von 1820 findet sich eine Notiz<sup>1)</sup>, dass der Schnupftabak bleihaltig sei; Chevallier<sup>2)</sup> machte 1831 darauf bei dem französischen Schnupftabak aufmerksam; Otto<sup>3)</sup> setzte 1833 dann auseinander, welche nachtheilige Folgen daraus für die Schnupfer erwachsen könnten; diese verschiedenen Beobachtungen blieben aber mehr als 20 Jahre unbeachtet, bis man vor wenigen Jahren von verschiedenen Orten durch die nachtheiligen Folgen für die Gesundheit auf den Bleigehalt wieder aufmerksam wurde; man fand alle in reiner oder verzinnter Bleifolie verpackte Schnupftabake nach kurzem Aufbewahren bleihaltig; man fand 0,5, 2,0 bis über 3 Proc. Blei; Buchner<sup>4)</sup> giebt an, dass selbst 16 Proc. Blei gefunden seien; der Gehalt hängt hier davon ab, ob der Tabak längere oder kürzere Zeit verpackt, und ob die untersuchte Probe Tabak unmittelbar mit dem Blei in Berührung war. Die Feuchtigkeit des Tabaks, sein Gehalt an Ammoniaksalzen, Kochsalz und an Salzen organischer Säuren sind nebst atmosphärischer Luft die Bedingungen der Bildung von Bleisalzen, die sich dann dem Tabak beimengen. Lintner fand, dass eine Bleifolie 4 Wochen in Schnupftabak liegend um 4,9 Proc., eine Zinnfolie um 2,7 Proc. an Gewicht abgenommen hatten. Bei Tabaken, die in Stein oder Holz verpackt waren, hat sich nirgends Blei gefunden; bei (unreiner) Stanniolverpackung soll sich zuweilen eine Spur von Blei gefunden haben. Diese Erfahrungen haben die Nothwendigkeit ergeben, den Schnupftabak in Stanniol, Gutta-Percha, Steingut oder dergleichen zu verpacken; das Bedecken der Bleifolie mit Papier oder dünnen Gutta-Percha-Blättchen hindert die Oxydation des Metalls durchaus nicht.

Der Kautabak wird meistens aus schweren Sorten, besonders aus Virginiatabak bereitet; man beizt sie mit einer Sauce aus Rosinen, Pflaumen, Anis, Fenchel, Wachholderbeeren, mit Branntwein oder Wein; lässt sie mehrere Wochen mit diesen Flüssigkeiten zusammen, worauf der Tabak in kaum fingerdicke Fäden gesponnen wird. Das Kauen finden wir vorzugsweise bei den Schiffen, sehr allgemein bekanntlich in den Vereinigten Staaten von Nordamerika; es bringt in geringerem Grade die Erscheinungen des Rauchens hervor.

Für medicinische Zwecke wird sehr wenig Tabak benutzt, hauptsächlich wird hier die wässrige Abkochung in Klystiren angewandt, doch ist hierbei Vorsicht nöthig, indem zuweilen die übelsten Folgen eintreten. Schwarzer Caffee soll bei Vergiftungen mit Tabak als Gegengift besonders wirksam sein.

Fe.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. III, S. 228. — <sup>2)</sup> Journ. de chim. med. Avril 1831; Journ. f. techn. ökon. Chem. Bd. X, S. 724. — <sup>3)</sup> Ebend. Bd. XVI, S. 227.

<sup>4)</sup> Buchner's Repert. (1859) Bd. VIII, S. 148.



Taback, spanischer, localer Trivialname (zu Facebay in Siebenbürgen) des Tellur.

Tabakssamenöl. Die Samen der Tabakspflanze sollen 32 bis 36 Proc. eines grünlichgelben milden geruchlosen Oels geben von 0,923 specif. Gewicht bei 15° C., das bei — 25° C. fest wird, und an der Luft leicht trocknet.

Tabakscamphor, syn. Nicotianin (s. unter Tabak, S. 459 und Bd. V, S. 567).

Tabakssäure s. unter Tabak (S. 459).

Tabaksöl. Das durch trockene Destillation von Tabak entstehende empyreumatische Oel (s. unter Tabak S. 462).

Tabascheer werden gewisse kieselige steinartige Concretionen in den Knoten des Bambusrohrs genannt, welche im Wesentlichen Kieselsäurehydrat,  $\text{HO} \cdot \text{SiO}_3$ , sind, und Aehnlichkeit mit einer leichten auf Wasser schwimmenden Varietät des Hydrophan genannten Opal haben, wie eine solche von Czerwenitza oder Vörösvagas in Ungarn von W. Haidinger<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Die Stücke sinken erst in Wasser unter, wenn sie sich mit demselben voll gesogen haben.

K.

Tabergit, ein chloritisches Mineral von Taberg in Wermland in Schweden, welches im Aussehen und Verhalten dem Klinochlor sehr nahe steht und, nach Svanberg's<sup>2)</sup> Analyse 35,76 Kieselsäure, 13,03 Thonerde, 30,00 Magnesia, 6,34 Eisenoxydul, 1,64 Manganoxydul, 2,07 Kali, 11,76 Wasser und 0,67 Fluor enthält. Nach A. Descloizeaux<sup>3)</sup> ist er optisch zweiachsig wie der Klinochlor, und weicht wahrscheinlich durch Beimengungen in der Zusammensetzung von diesem etwas ab.

K.

Tabulae, Täfelchen, nennt man kleine platte Scheiben aus Zucker mit Zusatz verschiedener Arzneikörper, als Ipecacuanha, Jalappe, Calomel, Wurmsamen, kohlensaures Natron u. s. w. Mittelt Traganthschleim macht man einen Teig von Pillenconsistenz, walzt denselben auf einem Brett zu einem Kuchen von gewisser Dicke aus und sticht die Täfelchen mittelst einer Trichterscheibe ab. Von den Täfelchen unterscheiden sich die sogenannten Trochisci oder Pastilli kaum anders als durch die Manipulation bei der Bereitung. Der fertige Teig wird nämlich auf einer Pillenmaschine und nöthigenfalls mittelst Rollens zwischen den Fingern in Kugeln geformt, die man danach durch Aufdrücken eines Stempels abplattet.

Auch die Zeltchen, *Rotulae*, *Tablettes*, können hier erwähnt werden. Es sind kleine convexplane, runde oder sternförmige Scheiben aus Zucker, meistens mit Zusatz von ätherischen Oelen oder Fruchtsäften, seltener von festen Substanzen, als Santonin u. dergl. Der feingepulverte Zucker wird mit einer angemessenen Menge Wasser oder Fruchtsaft (1 Thl. auf 8 Thle. Zucker) zusammengeführt, dann damit in einer passenden zinnernen oder messingenen Pfanne über Kohlenfeuer bis

1) Jahrb. der geol. Reichsanst. Bd. VIII, S. 176. — 2) Berz. Jahresber. Bd. XX, S. 285. — 3) Annal. des min. T. XI, p. 280.

eben zum Kochen erhitzt. Man neigt die in der linken Hand gehaltene Pfanne über einer mit etwas Mandelöl bestrichenen Kupferplatte bis zum Ausfliessen der heissen Masse, und schneidet dann mit dem in der Rechten gehaltenen Spatel möglichst gleichmässige Stückchen ab, die sich beim Herabfallen auf das Kupfer zu Scheiben gestalten und alsbald erhärten. Man kocht auch wohl erst einen Theil des Zuckers auf, rührt dann den Rest schnell hinein und formt hierauf.

Eine andere Art des Rotulirens ist diese. Der Zucker wird mit Wasser oder Eiweiss zu einem Brei angerührt und dieser aus einem Trichter ausgetröpfelt, indem man mittelst eines passenden Stempels aus dem Rohre desselben möglichst gleich grosse Mengen der Masse auf untergelegtes Papier auspresst. Die Grösse und Gestalt der Zeltchen richtet sich nach dem Lumen des Trichterrohrs, man kann sie rund oder eckig oder sternförmig darstellen. Dem Formen folgt meistens ein Trocknen der Zeltchen in gelinder Wärme.

Der Zusatz von ätherischen Oelen geschieht zweckmässig erst nachdem die Zeltchen übrigens fertig sind. Man löst das Oel in ein wenig Alkohol oder Essigäther und conspergirt die Zeltchen mit dieser Lösung, welche rasch eingesogen wird. Zum Verdunsten des Alkohols oder Aethers bleiben sie kurze Zeit an offener Luft stehen. Wp.

**Tacamahaca, Takamahak, Gummi Takamahak**, ein Harz, das früher zu Räucherungen und als Ingrediens von Pflastern gebraucht wurde, jetzt aber ziemlich obsolet ist.

Man unterscheidet im Handel zwei Sorten:

a) Das westindische Takamahak kommt von *Elaphrium tomentosum* Jacq. (*Fagara octandra* L.) und *E. excelsum* Kth., Bäume die zur Familie der *Burseraceae* gehören und in Mexiko, Westindien und Südamerika einheimisch sind. Das Harz quillt aus der Rinde und erhärtet an der Luft. Es bildet rundliche oder eckige leichte spröde aussen bestäubte gelbe röthliche oder braungefleckte Stücke, die auf dem Bruche glänzen, in dünnen Splittern durchscheinen, gewürzhaft bitter schmecken und beim Erhitzen einen balsamischen Geruch verbreiten. Ueber das chemische Verhalten des Takamahaks weiss man nichts weiter, als dass es in Alkalien und Alkohol unvollständig, in fetten und flüchtigen Oelen so wie in Aether vollkommen löslich ist.

b) Das ostindische Takamahak kommt von *Calophyllum inophyllum* L. (nach Lindley von *C. Calaba* L.), einem ostindischen Baume, der zu den *Clusiaceae* gehört. Es ist sehr selten, kommt in Kürbischalen vor und bildet eine grünlich gelbe oder orangenfarbige weiche allmählig erhärtende Harzmasse. Der Geruch ist angenehm lavendelartig, der Geschmack gewürzhaft bitterlich. Es schmilzt leicht und löst sich vollkommen in Alkohol. Wp.

**Tachyaphaltit**, ein von Weibye<sup>1)</sup> bei Krageröe in Norwegen entdecktes Mineral, welches, nach N. J. Berlin, 34,58 Kieselsäure, 38,96 Zirkonerde, 12,32 Thorerde?, 3,72 Eisenoxyd, 1,85 Thonerde, 8,49 Wasser enthält. Derselbe krystallisirt quadratisch, ähnlich dem Zirkon, die Combination der beiden quadratischen Prismen  $\infty P$  und  $\infty P\infty$  mit einer quadratischen Pyramide von  $110^\circ$  Endkantenwinkel bildend. Spaltungsflächen wurden nicht gefunden;

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 160.

der Bruch ist muschelrig. Die in granitischen Ausscheidungen des Gneisses eingewachsenen Krystalle sind dunkelröthlichbraun, undurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, haben auf den Bruchflächen metallartigen Glasglanz, die Härte = 5,5, das specif. Gewicht = 3,6, und zeigen isabellgelben Strich. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar und wird schmutzig weiss; im Glaskolben giebt er Wasser mit Spuren von Fluor, in Borax ist er schwer löslich, mit Phosphorsalz giebt er ein Kieselskelett und schwache Eisenreaction, mit Soda auf Platinblech eine schmutzig gelbgraue Schlacke. Das Pulver ist langsam und nur theilweise in Chlorwasserstoffsäure löslich. K.

Tachydrit, Tachhydrit,  $\text{CaCl} + 2\text{MgCl} + 12\text{H}_2\text{O}$ , nach C. Rammelsberg<sup>1)</sup>, welcher diese Species aus dem Steinsalzlager von Stassfurt untersuchte und als neu aufstellte. Das Mineral bildet rundliche durchsichtige bis durchscheinende gelbgefärbte Massen, welche in dichtem Anhydrit eingewachsen sind und kleine Krystalle des letzteren eingewachsen enthalten. Es ist nach zwei Richtungen deutlich spaltbar und zerfliesst rasch an der Luft. K.

Tachylyt, muschliger Augit, nach Schnedermann<sup>2)</sup> 55,74 Kieselsäure, 12,40 Thonerde, 13,06 Eisenoxyduloxyd, 7,28 Kalk, 5,92 Magnesia, 3,88 Natron, 0,60 Kali, 0,19 Manganoxydul, 2,73 Wasser enthaltend, am Säsebühl, einer Basaltkuppe bei Dransfeld, zwischen Göttingen und Münden in Hannover, auf Absonderungen des Basaltes vorkommend<sup>3)</sup>, ist amorph, mit muschligem ebenem oder unebenem Bruche, schwarz undurchsichtig, hat wachsartigen Glasglanz, Härte = 6,5, specif. Gewicht = 2,565 bis 2,593, dunkelgraues Strichpulver, ist spröde, sehr leicht zersprengbar, etwas magnetisch, schmilzt vor dem Löthrohre für sich sehr leicht mit Aufblähen zu einem blasigen bräunlich grünen magnetischen Glase, mit Borax Eisenreaction gebend. Mit diesem Tachylyt wurde, wie Hausmann<sup>4)</sup> angiebt, das Hyalomelan genannte Mineral verwechselt, welches in einem porösen vulcanoidischen Gestein zu Babenhausen im Vogelgebirge vorkommt und von C. G. Gmelin<sup>5)</sup> analysirt wurde. Ihm nahe verwandt ist ein von demselben<sup>6)</sup> analysirtes Mineral aus der Wetterau, dessen specif. Gewicht = 2,705 ist, welches mit Säuren nicht gelatinirt und selbst durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt wird; desgleichen ein als schlackiger Augit von D. L. G. Karsten beschriebenes und von Klaproth<sup>7)</sup> analysirtes Mineral aus einem Kalksteinlager von Guiliiana in Sicilien. K.

Täfelchen, syn. Tabulae.

Taenia, der Bandwurm, *T. Solium* oder *T. cucurbitina*, soll ausser den gewöhnlichen Stickstoffbestandtheilen Harz, fettes und ätherisches Oel enthalten (Bley<sup>8)</sup>).

Taeniin oder Koussin<sup>9)</sup> nennt Pavesi eine harzartige Substanz,

1) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 261. — 2) Studien d. G. B. B. Fr. Bd. V, S. 100. — 3) Hausmann, Handb. d. Mineral. Bd. II, S. 546. — 4) a. a. O. S. 546. — 5) Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 234. — 6) v. Leonhard's N. Jahrb. f. Mineral. 1840, S. 549. — 7) Dessen Beiträge Bd. IV, S. 190. — 8) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 271. — 9) Pavesi, Buchn. N. Repert. Bd. VIII, S. 325. — Bedall, ebendas. S. 546.



welche er aus den Koussoblüthen (von *Brayera anthelmintica*) erhielt; offenbar ist dieser Körper aber keine einfache chemische Verbindung, sondern wohl ein Gemenge. Pavesi stellt diesen Körper, der der wirksame Bestandtheil des Kouso sein soll, durch Ausziehen der Blüthen mit starkem Alkohol unter Zusatz von etwas Kalkhydrat ( $\frac{1}{12}$  der Blüthen) dar; die durch wiederholtes Ausziehen erhaltenen Tincturen werden abdestillirt, worauf der Rückstand mit etwas heissem Wasser versetzt und das Filtrat mit Essigsäure schwach übersättigt und mit Wasser gemischt wird. Der harzige Niederschlag wird abgewaschen und getrocknet. Nach Bedall ist das so erhaltene Harz weiss, nach Pavesi gelblich, und muss, nach ihm, durch Behandeln mit Thierkohle und Alkohol gereinigt werden; nach Bedall wird es dadurch noch stärker gefärbt; er löst daher das noch unreine Harz in heissem Branntwein von 45 Proc., verdampft die filtrirte Lösung und lässt erkalten, worauf sich das reine Harz ausscheidet. Der Kouso giebt etwa 3 Proc. von dem sogenannten Koussin. Es ist, nach Pavesi, eine harzartige amorphe Masse, mit glasartigem Bruch, nach Bedall giebt es ein weisses Pulver von kratzend bitterem, Ekel erregendem Geschmack; es schmilzt bei etwa  $100^{\circ}\text{C}$ ., ist fast unlöslich in Wasser, löst sich bei  $17^{\circ}\text{C}$ . in 1300 Thln. kaltem Branntwein von 45 Proc. und in 12 Thln. Alkohol von 90 Proc.; in Aether ist es fast in jedem Verhältniss löslich, auch in Alkalien löst es sich ziemlich leicht, Säuren fallen es aus dieser Lösung.

Fe.

Tänit, Bandeisen, unterschied Freiherr von Reichenbach<sup>1)</sup> als eine Varietät des Meteoreisen, indem er gefunden hat, dass in Meteoreisenmassen verschiedene Theile sichtbar werden, welche er als Balkeneisen oder Lamacit, Bandeisen oder Tänit und Fülleisen oder Plessit unterscheidet.

K.

Tafellack, *Lacca in tabulis*, oder Schellack, s. d. Art. Bd. VII, S. 293, und Gummilack Bd. III, S. 739.

Tafelschiefer s. Thonschiefer.

Tafelspath, syn. Wollastonit.

Tafelthee s. unter Thee.

Tagilit,  $3\text{CuO} \cdot \text{PO}_5 + \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nach R. Hermann<sup>2)</sup> von Nischnei-Tagilsk am Ural, welches als Anflug und Ueberzug auf Brauneisenerz vorkommt, schwammige und traubige stalaktitische Massen bildend, mit unebener Oberfläche und im Inneren strahlig bis erdig. Smaragdgrün, durch Verwitterung lichter, Härte = 3,0, specif. Gewicht = 3,50. Ein faseriges Mineral der 20 Meilen östlich von Coquimbo gelegenen Grube Mercedes ergab, nach F. Field<sup>3)</sup>, dieselbe Zusammensetzung.

Taguanuss. Die Frucht von *Phytelephas macrocarpa*, welche als „vegetabilisches Elfenbein“ (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 765) verarbeitet wird.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CXIV, S. 250. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 184. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 102.

**Ta-hong.** Ein Eisenoxyd haltendes Bleiglas, als rothe Schmelzfarbe auf Porcellan benutzt <sup>1)</sup>).

**Taiguholz.** Ein aus Paraguay kommendes Holz von unbekannter botanischer Abstammung, im Aeussern und dem specifischen Gewicht nach dem Guajacholz ähnlich, ist im frischen Zustande im Innern grünlichbraun, es bedeckt sich an der Luft mit einem grünlich gelben krystallinischen Staube; unter dem Mikroskop erkennt man neben dünnen sechsseitigen glänzenden und farblosen Tafeln gelbe schiefe Prismen, die ersteren werden von Alkalien nicht verändert, die letzteren werden dadurch geröthet und sind eine eigenthümliche Säure, die Taigusäure (s. d. folg. Art). Am Licht färbt das Holz sich braun; kochender starker Alkohol entzieht ihm 13,7 Proc., ein Gemenge der Säure mit harzigen und wachsartigen Substanzen; im Wasserstoffgas getrocknet giebt es mit Wasser ausgekocht 5,7 Proc. Gummi-Harz, wie Benzoë riechend, worauf Alkohol auch wieder 2,5 Proc. harzige Körper auszieht.

**Taigusäure**<sup>2)</sup>. Die Taigusäure findet sich in dem kalten alkoholischen Auszug des Taiguholzes (s. vorig. Art.); durch wiederholtes Behandeln mit 70- bis 80procentigem Alkohol wird die durch Abdampfen des alkoholischen Auszugs erhaltene unreine Säure von den beigemengten Harzen, durch Aether von den wachsartigen Stoffen befreit; die Lösung wird eingedampft und getrocknet; man erhält von 100 Thln. Holz 2 Thle. Taigusäure. Dieser Körper bildet schöngelbe schiefe Prismen, ist geschmacklos und fast geruchlos; beim Reiben wird er elektrisch und zeigt dann einen unangenehmen Geruch; er verändert sich wenig an der Luft, färbt sich am Licht aber bräunlich; er löst sich wenig selbst in siedendem Wasser (etwa 0,001), in einer verschlossenen Röhre damit auf 140° C. erhitzt, löst er sich in grosser Menge und krystallisirt beim Erkalten; Aceton, Aether, Benzol und starker Alkohol lösen ihn in reichlicher Menge. Bei 135° C. schmilzt die Taigusäure und sublimirt bei 180° C. unverändert.

In Chlorgas wird die Säure unter Entwicklung von Wärme und Salzsäure flüssig und bildet ein rothes allmähig fest werdendes Oel. Wässrige Lösungen von Chlor oder Brom röthen die Säure, Jodlösung bräunt sie. Concentrirte Salpetersäure wirkt zersetzend auf Taigusäure ein und löst sie mit rother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst die Taigusäure leicht mit gelblich rother Farbe; bleibt diese Lösung einige Zeit stehen, so wird sie durch Wasser nicht mehr verändert; wird die Lösung aber bald mit Wasser verdünnt, so scheiden sich Nadeln ab, die sich in Wasser leichter als Taigusäure lösen und von dieser verschieden zu sein scheinen. Dieselben Krystalle bilden sich, wie es scheint, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, wie auch concentrirter wässriger Salzsäure, durch diese Säuren aber erst beim längeren Kochen. Chlorwasserstoffgas bildet mit Taigusäure eine rothe Flüssigkeit. Bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine alkoholische Lösung der Taigusäure färbt die Lösung sich dunkel, und Wasser scheidet dann einen von der Taigusäure verschiedenen, nicht näher untersuchten Körper ab. Mit Kalihydrat erhitzt giebt die Säure ein flüchtiges Oel vom Geruch der Münze.

<sup>1)</sup> Ebelmen, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXV, p. 347.

<sup>2)</sup> Arnaudon, Cimento T. VII, p. 37; Compt. rend. T. XLVI, p. 1152; Jahresbericht 1858, S. 264.

Die Taigusäure enthält auf 70,9 Kohlenstoff 5,9 Wasserstoff und 23,2 Sauerstoff; das entspricht dem Aequivalentenverhältniss  $C_4H_2O$ , das Atomgewicht der Säure ist nicht bestimmt.

Die Taigusäure verbindet sich mit den Basen, ihre Salze sind krystallisirbar; sie wird durch stärkere Säuren unverändert aus denselben abgeschieden; sie bildet mit Alkalien intensiv rothgefärbte leicht lösliche Salze; an dieser Färbung nimmt der Sauerstoff der Luft keinen Antheil; diese intensive Färbung macht die Säure zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Alkalien.

Taigusaures Ammoniumoxyd wird durch Verdampfen der wässerigen Lösung des Salzes in einer Atmosphäre von Ammoniak in blutrothen säulenförmigen Krystallen erhalten; wird die Lösung an der Luft verdampft, so geht alles Ammoniak fort und es bleibt reine Säure zurück.

Taigusaures Bleioxyd wird durch Fällen mit neutralem Bleisalz als ein scharlachrother amorpher Niederschlag erhalten, der mit Wasser in Berührung allmählig krystallinisch und dann röthlich gelb wird; er ist wenig löslich in Wasser, löst sich reichlicher in Alkohol, und wird beim Verdampfen dieser Lösung in spitzen Krystallen erhalten.

Taigusaures Kali wird durch Verdampfen seiner Lösung in langen gelblich rothen Krystallnadeln erhalten; es ist nicht zerfliesslich, löst sich aber leicht in Wasser und auch ziemlich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether.

Taigusaures Silberoxyd wird durch Fällen von neutralem Alkalisalz erhalten; es ist ein zinnoberrother Niederschlag, der sich im Dunkeln nicht verändert, im directen Sonnenlicht sich schnell, im zerstreuten Licht langsam zersetzt; er ist fast unlöslich in Wasser oder Aether, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, und leicht in Ammoniak. *Fe.*

Takamahak s. Tacamahaca S. 466.

Takourave, syn. Nephrit.

Talcit, s. Talkit.

Talcium ist das im Talk und in der Talkerde enthaltene Metall genannt, syn. Magnesium.

Talg. Mit diesem Namen bezeichnet man die härteren, weniger leicht schmelzbaren Fette, welche, wenn auch nicht ausschliesslich, doch vorzugsweise im Thierreich sich finden; man benutzt hier hauptsächlich den Rindstalg, Unschlitt, Inschlicht, *Sevum bovinum*, *Graisse ou suif de boeuf*, *Tallow*; oder Hammeltalg, *Graisse de mouton*, als *Sevum ovillum* in den Apotheken verwendet; seltener wird der Bockstalg, *Sevum hircinum*, benutzt; früher war auch der Hirschtalg, *Sevum cervinum*, officinell. Von den Pflanzenfetten wird zuweilen das Fett der Cacao-  
bohnen und der Cocosnuss als Cacaotalg (s. Cacaobutter) und Cocosnusstalg (s. d. Art.) bezeichnet, obgleich letzteres seiner Consistenz nach nicht als Talg sich bezeichnen lässt; auch der chinesische Talg (s. unten) ist ein Pflanzenfett. Der thierische Talg ist ein Gemenge von hauptsächlich Stearin, Palmitin und Olein, er enthält vorwaltend Stearin (Bd. VIII, S. 197), aber in wechselnden Verhältnissen nach der Art des Thieres (so ist der Hammeltalg und Hirschtalg meistens fester und etwas schwerer schmelzbar als Rindstalg), theils wohl auch nach Nahrung, Alter und anderen Umständen. Ausser diesen Fetten enthält der Talg die Glyceride flüchtiger fatter Säuren, nach Che-



vreul enthält er Hircin das Glycerid der flüchtigen Hircinsäure, die nicht genauer untersucht, vielleicht Valeriansäure oder Capronsäure ist; der Talg verdankt diesen Fetten den eigenthümlichen Geruch; er schmilzt bei ungefähr 40° C.

Der Thiertalg wird, wie früher angegeben, durch Schmelzen oder „Auslassen“ von dem Zellgewebe, in welchem er enthalten ist, getrennt (s. Bd. III, S. 92); um diese Trennung bei möglichst niedriger Temperatur zu bewirken, dient das Zerschneiden des rohen Talgs. Besonders günstig wirkt hier ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (auf 100 Talg 20 Wasser und 1 Gwchtsthl. Schwefelsäure<sup>1)</sup>). Das Talg-ausschmelzen verbreitet bei zu starkem Erhitzen, wie es oft nöthig ist um alles Fett zu erhalten, meistens einen sehr unangenehmen Geruch. Nach Evrard<sup>2)</sup> soll man daher den zerschnittenen Talg (300 Thl.) mit Aetznatronlauge (aus 1 Thl. calcinirter Soda dargestellt mit 200 Thl. Wasser verdünnt) gemischt erwärmen; die flüchtigen riechenden Stoffe bleiben hier grösstentheils an Natron gebunden in der wässerigen Lauge, während reines Fett sich abscheidet; Faiss<sup>3)</sup> erhielt von 100 Thln. rohem Talg so 88 Thle. reinen ausgelassenen Talg und durch Zusatz von Säure schieden sich aus der Lauge noch 8 Thle. Fett von eigenthümlichem Geruch ab. Stein<sup>4)</sup> hat vorgeschlagen, das Ausschmelzen in Gefässen vorzunehmen, welche mit einem mit Leinwand überspanntem Siebkranz zugedeckt sind; auf die Leinwand bringt man eine mehrere Zoll hohe Schicht von gelöschtem Kalk und haselnussgrossen Holzkohlstückchen, so dass alle Dämpfe aus dem Kessel hier hindurch gehen müssen und so geruchlos werden. Zweckmässiger dürfte es sein, das Ausschmelzen, welches jedenfalls durch Zusatz von Alkalilauge sehr erleichtert wird, in geschlossenen Gefässen vorzunehmen und die Dämpfe in ein gut ziehendes Kamin oder eine Feuerung abzuleiten<sup>5)</sup>.

Der ausgeschmolzene Talg ist um so reiner, je frischer der rohe Talg war; er ist gelblich, wenn er unrein ist oder zu stark erhitzt war; unter Einfluss von Licht und Feuchtigkeit wird er gebleicht; seltener wendet man chemische Hilfsmittel zum Bleichen an, wie Erhitzen mit Chromsäure<sup>6)</sup> (auf 100 Talg 1 Thl. Schwefelsäure und  $\frac{1}{2}$  Thl. rothes chromsaures Kali) oder Salpetersäure<sup>6)</sup> (auf 200 Thle. Talg 1 Thl. Scheidewasser und 1 Thl. Vitriolöl).

Beim Auslassen des Talges bleibt nun das Zellgewebe, die Muskelfasern, Fleischtheile, die dem rohen Talg anhängen, mit mehr oder weniger Fett vermennt als „Grieben“ zurück, die durch Auspressen möglichst vom Fett befreit, und dann zur Seifenfabrikation oder zum Mästen von Schweinen und dergl. verwendet werden.

Der Talg der Thiere, besonders Rinds- und Hammeltalg, findet vielfache Verwendung, in geringerer Menge in den Apotheken zur Darstellung von Salben u. s. w., dann besonders zum Seifensieden und zur Kerzenfabrikation. Zur Darstellung der gewöhnlichen Talg- oder Unschlittkerzen, Talglichte, benutzt man meistens Mischungen von Ochsentalg und Hammeltalg, weil der erste allein zu leicht schmilzt, die

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. XXXI, S. 87; Bd. LXI, S. 62; Bd. CXX, S. 205. — <sup>2)</sup> Ebends. S. 206; Bullet. de la soc. d'encour. 1851, p. 54. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 878. — <sup>4)</sup> Ebends. Bd. CXXXVI, S. 226. — <sup>5)</sup> Chem. Centralblatt 1857, S. 90; vergl. auch Foucon, Bullet. de la soc. d'encour. 1860, Sept., p. 520; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 256. — <sup>6)</sup> Pharm. Centralbl. 1848, S. 827; 1852, S. 560. — <sup>7)</sup> Chem. Centralbl. 1856, S. 63.

Kerzen daher rinnen oder abfliessen; Hammeltalg allein soll weniger hell brennen.

Der durch Auslassen erhaltene Talg wird zur Kerzenfabrikation durch Absetzenlassen möglichst geklärt, damit alle fremdartigen Theile zu Boden sinken, oder man erhitzt ihn zum Klären auch wohl mit Wasser, unter Zusatz von etwas Alaun und Kochsalz, zuweilen auch noch Weinstein; die Unreinigkeiten sammeln sich hier beim Sieden auf der Oberfläche, und können abgenommen werden; durch langsames und ruhiges Erkalten und Umschmelzen im Wasserbade muss der Talg ganz wasserfrei gemacht werden. Durch Filtriren über wenig Thierkohle kann er sehr weiss erhalten werden.

Die Talgkerzen werden in zweierlei Weise dargestellt, durch Ziehen oder durch Giessen in Formen.

Die „gezogenen“ Unschlittkerzen, jetzt weniger mehr gebräuchlich als früher, werden auf folgende Weise dargestellt: Die Dochte werden aus ziemlich grobem baumwollenen Garn durch Zusammendrehen zweier Stränge dargestellt, so dass oben eine Schleife bleibt, welche über die Kerze hervorragt; die Dochte, in grösserer Anzahl auf einem Stab hängend, werden dann wiederholt in geschmolzenen hinreichend abgekühlten Talg vertical eingetaucht, bis sie durch anhängenden Talg die hinreichende Dicke erlangt haben. Die gezogenen Lichte sind begreiflich ihrer Darstellung nach unten merkbar dicker als oben, weil beim Herausheben der anhängende Talg, so weit er noch etwas flüssig ist, nach unten abfliesst. Diese gezogenen Kerzen sind wohlfeiler als die in die Form gegossenen Lichte, sie werden daher ausschliesslich von der ärmeren Classe benutzt; ihre Verwendung

nimmt aber auch hier ab, so dass sie jetzt viel weniger als früher dargestellt werden.

Zur Fabrikation von gegossenen oder geformten Kerzen, „Formlichte“, benutzt man Metallformen (aus einer Legirung von 1 Thl. Zinn und 2 Thln. Blei

Fig. 48.



hergestellt), seltener gläserne Formen, die aus zwei Theilen zusammengesetzt sind; der untere Theil ist ein gerader schwach konischer an beiden Enden offener Cylinder (Fig. 48), dessen Weite und Länge die Dicke und Grösse der Kerze giebt; die innere Fläche ist polirt; der obere Theil der Form, der „Kopf“ oder „Dopf“ bildet ein verschiedenartig geformtes Schälchen oder Trichterchen, welches in eine entsprechende Erweiterung der Form passt; in dem Schälchen oder Kopf ist dort, wo es am engsten ist, ein quer durchgehender Steg *bb* angebracht. Der von Baumwollengarn zusammengedrehte in hinreichender Länge abgeschnittene Docht wird an dem der Schleife entgegengesetzten Ende durch Eintauchen mit einem kleinen Talgknöpfchen versehen; man steckt dann den Docht von oben durch die in der Mitte des Stegs bei *c* befindliche Oeffnung in die Form, so dass die Schleife des Dochtes, welche ausserhalb des Talgcylinders bleibt, aus der untern Oeffnung der Form *e* hervorragt, und diese zugleich hinreichend verschliesst, damit der Talg hier nicht durchfliesst. Der Docht ist hier dann in der Achse

der Form, und zu gleicher Zeit durch die feine Oeffnung in der Form, so wie oben durch das Talgknöpfchen hinreichend straff angespannt. Zwölf oder noch mehrere solcher Formen werden in dazu bestimmte Oeffnungen in einen „Giesstisch“ eingehängt, so dass der obere Rand des Köpfchens mit der oberen Seite des mit einem Rand versehenen Tisches gleich hoch liegen. Wenn nun jede Form mit Docht versehen ist, wird der Talg, der dickflüssig und schon bis nahe zum Erstarren erkaltet ist, in die Formen gegossen; darnach werden, so lange der Talg noch heiss ist, die Dochte straff angezogen; man lässt dann an einem kühlen Ort vollständig erkalten; die Kerzen ziehen sich dabei hinlänglich zusammen, um sich darnach leicht herausnehmen zu lassen, worauf man das Köpfchen abschneidet. Die Kerzen werden nun wohl noch, indem sie einige Tage der Luft und dem Licht ausgesetzt, etwas weisser gemacht oder gebleicht. Auch schon durch längeres Aufbewahren werden sie weisser und fester, und gewinnen überhaupt an Güte.

Um das Rinnen oder das Abfließen des geschmolzenen Talgs zu verhüten, hat man versucht den Talg härter zu machen, so durch Behandeln mit salpetriger Säure (um Olein in Elaidin zu verwandeln), oder durch Zuschmelzen von Harz; oder man hat Talgkerzen wohl mit einem dünnen Wachs- oder Stearinüberzug versehen; Newton<sup>1)</sup> nimmt zum Ueberziehen Mischungen von Wachs, Stearinsäure, Harz und etwas Camphor; man giesst zuerst etwas Wachs oder Stearin in die Form und dreht sie so, dass dieses auf der ganzen innern Fläche der Form einen dünnen Ueberzug bildet, der schnell erkaltet und anhängt; man giesst dann wie gewöhnlich den Talg in die so vorbereiteten Formen und lässt erkalten; beim Herausnehmen der Kerzen haben diese einen dünnen Ueberzug von Wachs oder Stearin; im Handel sind solche Kerzen als „Sparkkerzen“ oder als plattirte Kerzen bezeichnet. Fe.

Talg, chinesischer, wird das in China aus dem Samen von *Stillingia sebifera* gewonnene Fett genannt (s. Bd. VIII, S. 312).

Talg, malabarischer, syn. Pineytalg (s. Bd. VII, S. 512).

Talg, vegetabilischer, syn. Talg, chinesischer, (s. d.).

Talgkernseife, Talgseife, s. unter Seife (Bd. VII, S. 759).

Talgsäure, syn. Stearinsäure.

Talgstoff ward früher wohl das Stearin (s. Bd. VIII, S. 196) genannt.

Talk s. Steatit S. 230.

Talk, blauer, syn. Disthen.

Talk, strahliger, syn. Pyrophyllit.

<sup>1)</sup> Repert. of Pat. Inv. Aug. 1859, p. 101; Polyt. Centralbl. 1859, S. 1390.



Talk, verhärteter, ist sowohl der dichte Steatit als auch der Margarodit genannt worden.

Talk, weisser, aus China, syn. Agalmatolith.

Talkalaun, Talkerdealaun. Das dem gewöhnlichen Alaun entsprechende Doppelsalz, in welchem das Kali des Kalialauns durch Magnesia vertreten ist. (s. unter Schwefelsaure Salze Bd. VII, S. 570).

Talkapatit wurde von R. Hermann<sup>1)</sup> ein dem Apatit sehr nahe stehendes Mineral genannt, welches in dem Schischimskischen Gebirge am Ural in der Nähe von Kusinsk auf einem Gange im Chlorschiefer in Begleitung von Leuchtenbergit, Apatit, Chrysoberyll und Magneteisenerz vorkommt. Es enthält ausser den wesentlichen Bestandtheilen des Apatit 7,74 Proc. Magnesia und scheint ein durch Verwitterung angegriffener zum Theil durch Beimengungen verunreinigter Apatit zu sein, mit dem er auch in der Krystallgestalt übereinstimmt. Die hexagonal prismatischen Krystalle sind an der Oberfläche verwittert matt erdig und gelblich, auf den frischen Bruchflächen milchweiss, an den Kanten durchscheinend, haben keine Spaltungsflächen, dagegen Sprünge in der Richtung der Basis und splittrigen Bruch. Härte = 5,0, specif. Gewicht = 2,70 bis 2,75. Vor dem Löthrohre verhält sich der Talkapatit wie Apatit und ist in erwärmter Salzsäure leicht auflöslich. K.

Talkchlorit, syn. Klinochlor.

Talkdiallag sind im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Diallag diejenigen in Umwandlung begriffenen Vorkommnisse genannt worden, welche sich dem Enstatit anschliessen und vorwaltend Magnesia enthalten. Da nämlich sowohl die Augite, welche vorwaltend Kalk und Magnesia enthalten, als auch die welche Magnesiasilicat sind wie der Enstatit, sogenannte Diallage durch beginnende chemische Umwandlung bilden, so enthalten solche entweder Kalk und Magnesia oder Magnesia, und die letzteren bilden dann Talkdiallag, talkartigen Diallag, wozu auch Hausmann's<sup>2)</sup> Diaklasit gehört. Der Gehalt an Wasser, die geringere Härte und der Schiller auf den Spaltungs- oder Absonderungsflächen zeigen die beginnende Umwandlung an. K.

Talkeisenerz, magnesisches Eisenerz, *Tesseranus magnifer*, nach Breithaupt<sup>3)</sup> ein tesserales Eisenerz von Warwick im Staate New-York, welches, nach Plattner, aus Eisenoxydul, viel Magnesia, nicht wenig Titansäure und nur wenig Thonerde besteht, dagegen kein Chrom enthält. Dasselbe bildet Krystalle,  $O. \infty O$ , welche innen zerklüftet sind und nur Spuren von Spaltungsflächen parallel dem Hexaëder und Octaëder zeigen. Eisenschwarz, Strich schwarz, fast halbm metallisch glänzend, undurchsichtig, Härte = 6,0, specif. Gewicht = 4,40 bis 4,45. Sehr schwach magnetisch. Das Verhalten vor dem Löthrohre wie das des Titaneisenerzes. K.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 101. — <sup>2)</sup> Dessen Handb. d. Mineral. Bd. II, S. 498. — <sup>3)</sup> Dessen Handb. d. Mineral. Bd. III, S. 778.

**Talkeisenstein** nannte Breithaupt<sup>1)</sup> ein Magneteisenerz von Sparta in New-Jersey, worin ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia vertreten ist. Es ist schwach magnetisch und hat das specif. Gewicht = 4,41 bis 4,42. Aehnlich ist das magnesiahaltende Magneteisenerz in den Schiefern des Mourne-Gebirges, welches, nach Andrews<sup>2)</sup>, 71,41 Eisenoxyd, 21,59 Eisenoxydul und 6,45 Magnesia enthält. Es findet sich dort nur in unvollkommenen Octaëdern, gleicht im Aussehen dem Magneteisenerz, nur hat es geringern Glanz. Verwandt mit diesen Vorkommnissen ist das von Rammelsberg<sup>3)</sup> Magnoferrit (Magneferrit) genannte Eisenerz vom Vesuv, welches noch mehr Magnesia enthält.

**Talkerde** wird die im Talk enthaltene erdige Base genannt, syn. Magnesia.

**Talkerde, kohlensaure**, syn. Magnesit.

**Talkerde, phosphorsaure**, syn. Wagnerit.

**Talkerde, reine**, syn. Magnesit.

**Talkerdehydrat, natürliches**, syn. Brucit.

**Talkglimmer, hemiprismatischer**, syn. Kaliglimmer mit Einschluss des Lithionglimmer; **Talkglimmer, prismatischer**, syn. Talk, Chlorit und Klinochlor; **Talkglimmer, rhomboëdrisch**, syn. Biotit. K.

**Talkgranat, Talkthongranat** nannte Hausmann<sup>4)</sup> den Granat von Arendal in Norwegen, welcher nach Gr. Trolle-Wachtmeister<sup>5)</sup> 42,45 Kieselsäure, 22,47 Thonerde, 13,43 Magnesia, 6,52 Kalk, 9,29 Eisenoxydul, 6,27 Manganoxxydul enthält. Derselbe findet sich mit Kalkspath verwachsen, krystallisirt,  $\infty O.2O2$  und derb, hat unebenen Bruch, ist kohlschwarz, wenig wachsartig glänzend, undurchsichtig, hat dunkelgraues Strichpulver, Härte = 6,5 bis 7,0, specif. Gewicht = 3,157; schmilzt vor dem Löthrohre leicht und mit Aufwallen zu einer nicht magnetischen, dunkel graugrünen, glänzenden Kugel, und giebt mit Borax starke Eisenreaction. Von Säuren wird er nicht zersetzt. K.

**Talkit** nannte Th. Thomson<sup>6)</sup> ein früher auch unter dem Namen Nakrit<sup>7)</sup> beschriebenes Mineral aus Irland, welches im Granit in der Grafschaft Wicklow, grosse rhombische Prismen von 91° bildend, und zu Strathbane in der Grafschaft Tyrone schuppenartig in einer weichen chloritartigen Masse vorkommt. Das erstere enthält nach Short 46,0 Kieselsäure, 35,2 Thonerde, 9,6 Kalk, 2,9 Eisenoxydul, 3,9 Manganoxxydul, 2,0 Wasser, das zweite nach J. Tennant 44,6 Kieselsäure, 33,8 Thonerde, 1,3 Kalk, 7,7 Eisenoxydul, 2,2 Man-

<sup>1)</sup> Naumann's Elemente der Mineralogie 5. Aufl., S. 398. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 376. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 452. — <sup>4)</sup> Dessen Handb. d. Mineral. Bd. II, S. 583. — <sup>5)</sup> K. Vet. Akad. Handl. 1823, S. 139. — <sup>6)</sup> Records of gen. science Nro. 17, Mai 1836, p. 332; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 35. — <sup>7)</sup> Thoms. Outl. of Min. T. I, p. 244.

ganoxydul, 3,3 Magnesia und 6,6 Wasser. Das Mineral ist weiss, schwach perlmutterartig glänzend, das schuppige schimmernd undurchsichtig, hat die Härte wenig über 2,0 und das specif. Gewicht = 2,691. Von diesem Talkit genannten Minerale trennte Th. Thomson als Nakrit das grüne Mineral von Brunswick im Staate Maine, welches er früher mit dem Talkit zusammenstellte. Das letztere bildet hellgrüne stark perlmutterartig glänzende durchscheinende weiche biegsame Schuppen in Quarz, welche in einer Richtung vollkommen spaltbar sind, sich nicht fettig anfühlen und das specif. Gewicht = 2,788 haben. Er fand darin 64,4 Kieselsäure, 28,8 Thonerde, 4,4 Eisenoxydul, 1,0 Wasser und erklärte damit das erdiger Talk genannte Mineral von Meronitz für identisch, welches nach John 60,2 Kieselsäure, 30,8 Thonerde, 3,6 Eisenoxydul und 5,0 Wasser enthält. K.

Talkmarmor, syn. Magnesit.

Talkoid nannte Naumann<sup>1)</sup> das sonst Talk genannte und von Th. Scheerer<sup>2)</sup> analysirte Mineral von Pressnitz in Böhmen, welches schneeweiss gross- oder strahligblättrig ist. Naumann berechnete die Formel  $9\text{MgO} \cdot 10\text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . K.

Talkpharmakolith, syn. Berzeliit (s. Bd. II, 1, S. 1022).

Talksalpeter, Nitromagnesit, Magnesiasalpeter, *Nitrate de Magnésie*, *Magnésie nitratée*, *Nitrate of Magnesia*, wasserhaltige salpetersaure Magnesia, wie J. F. L. Hausmann<sup>3)</sup> angiebt, kommt in ähnlicher Weise wie der Kali- und Kalksalpeter vor, flockige Ausblühungen auf magnesiahaltigen Kalksteinen, Mergeln und in der Ackerkrume bildend, orthorhombisch nach Beudant<sup>4)</sup>, weiss, bitter schmeckend und in feuchter Luft rasch zerfliessend. Im Wasser ist er leicht auflöslich, in starker Glühhitze wird er zersetzt, wobei reine Magnesia zurückbleibt. K.

Talkschiefer s. Steatit.

Talkschörl, syn. Disthen.

Talkspath, syn. Magnesit und Bitterkalk.

Talkstein ist derber feinkrystallinischer Talk.

Talksteinmark,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ , nach Kersten's<sup>5)</sup> und Kussin's Analyse des von Rochlitz in Sachsen und Zsidovar bei Temesvar in Ungarn. Das Mineral ist derb, nierenförmig, schalig abgesondert, hat flachmuschligen bis ebenen Bruch, ist wenig milde, gelblich röthlichweiss, bis gelb und roth, schimmernd bis matt, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, hat die Härte = 1,0 bis 3,0, das specif. Gewicht = 2,48 bis 2,5. Es ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, giebt mit Kobaltsolution die Reaction der Thonerde und wird von Säuren nur unvollkommen zersetzt. K.

<sup>1)</sup> Dessen Elemente der Mineralogie 5. Aufl., S. 255. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 321. — <sup>3)</sup> Dessen Handb. d. Min. T. II, p. 1420. — <sup>4)</sup> Dessen Traité T. II, p. 384. — <sup>5)</sup> Schweigg. Journ. Bd. LXVI, S. 16. — <sup>6)</sup> Rammelsberg, Handb. d. Mineral. Chemie S. 581.



Talkwürfel wurden die mit Chlorit überzogenen Octaëder des Magneteisenerzes genannt.

Tallicoonaöl, syn. mit Carapaöl, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 786.

Ta-lou heisst in China ein als Schmelzfarbe auf Porcellan verwendeter Glasfluss, der hauptsächlich aus Kieselsäure und Bleioxyd oder etwas Kupferoxyd besteht<sup>1)</sup>.

Tamarinden, *Fructus tamarindorum*, nennt man die pulpöse Masse, welche sich in den hülsenartigen Früchten von *Tamarindus Indica* L., einem zu den Leguminosen gehörigen, in Ost- und Westindien in Aegypten und Arabien vorkommenden Baume findet. Sie ist braun, mehr oder weniger weich, mit Fasern durchzogen und mit braunen glänzenden Samen durchmischt, von schwach weinartigem Geruch und angenehm saurem Geschmack. Aus den Tamarinden wird die in Apotheken gebräuchliche *Pulpa tamarindorum* bereitet, indem man die mit Wasser erhitze Masse durch ein Sieb reibt und darnach das Durchgeriebene bis zur steiferen Consistenz abdampft. Fasern und Samen bleiben auf dem Siebe zurück. Vauquelin<sup>2)</sup> fand in ostindischen Tamarinden Zucker, Gummi, Pectinsäure, Aepfelsäure, Citronsäure, Weinsäure, saures weinsaures Kali, Faser. Scheele fand keine Citronsäure. Nach Gorup-Besanez<sup>3)</sup> enthalten die Tamarinden auch Essigsäure und Ameisensäure. Wp.

Tamarindensäure. Die in den Tamarinden enthaltene, früher wohl als eigenthümlich angesehen (Tamarindensäure daher genannt) Säure ward bald als Weinsäure erkannt.

Tamarit, syn. Chalkophyllit.

Tamarix. Aus den Blüthen der *Tamarix Gallica* L. lässt sich durch Ausziehen mit Alkohol und Abdampfen ein krystallinischer Schillerstoff erhalten (Landerer<sup>4)</sup>). Die Blätter enthalten viel schwefelsaures Kali. *T. laxa* wächst reichlich in der Kirgisiensteppe; 100 Thle. der jungen lufttrockenen Pflanze geben 33,7 Asche, darin 12,5 kohlen-saures Natron, 52,0 Chlornatrium, 1,6 schwefelsaures Natron und 3,0 schwefelsaures Kali, neben 38,8 unlöslichen Salzen (Göbel<sup>5)</sup>).

*Tamarix mannifera* schwitzt in Folge des Stiches eines Insekts (*Coccus manniferus*) eine Zuckerart aus, das sogenannte Manna von Sinai, dieses Manna ist ein gelblicher Syrup, er enthält Rohrzucker 44, invertirten Zucker 20, Dextrin 16 und 20 Thle. Wasser, Rinde und sonstige Pflanzentheile (Berthelot).

Tam-tams oder Gong-Gongs nennt man die bekannten chinesischen Musikinstrumente, welche Kesselform besitzen und durch Anschlagen mittelst eines mit Leder überzogenen Schlägels zum Tönen gebracht werden. Sie sind nach Klapproth aus einer Legirung gefertigt, welche auf 78 Thle. Kupfer 22 Thle. Zinn enthält. Fleck<sup>6)</sup> analysirte ein türkisches Becken und fand 78,58 Thle. Kupfer, 20,28

<sup>1)</sup> Ebelmen u. Salvétat, Annal. de chim. et phys. [3] T. XXXV, p. 344; Pharm. Centralbl. 1852, S. 567. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. T. V, p. 92. — <sup>3)</sup> Gel. Anz. d. bayr. Akad. d. Wissensch. Nro. 282, 822. — <sup>4)</sup> Buchn. Repert. Bd. LXXXIV, S. 72. — <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. LXVIII, S. 260. — <sup>6)</sup> Polyt. Centralbl. 1855. S. 72.

Thle. Zinn, 0,56 Thle. Blei, 0,19 Thle. Eisen. Nach Genth <sup>1)</sup> bestehen sie aus 80 Proc. Kupfer und 20 Proc. Zinn. Nach Stan. Julien <sup>2)</sup> legiren die Chinesen das Kupfer zu diesen Instrumenten, den Cymbelen und den Becken für die Janitscharenmusiken mit  $\frac{1}{5}$  Zinn.

Die noch vom Guss glühenden Stücke werden in kaltem Wasser abgelöscht, dann mit dem Hammer getrieben, von Zeit zu Zeit gegläht und abgelöscht und nachdem sie die erforderliche Form erhalten haben nochmals gegläht und langsam erkalten gelassen, wodurch sie wieder hart, elastisch und klingend werden <sup>3)</sup>. D'Arcet lehrte zuerst die Verfertigung. Man giesst bisweilen aus dieser Legirung sehr harte Mörser; es ist aber dann gut, den Rand, wo die Masse dünn ist, zum Glühen zu erhitzen und in Wasser rasch abzukühlen, wodurch derselbe weich wird und nicht so leicht bei einem Stoss mit der Keule springt. Zu Klingeln, Uhrschellen u. s. w. bedient man sich derselben Legirung.

Die sonderbare Eigenschaft, durch rasches Abkühlen zähe und hämmerbar, durch langsames Abkühlen aber hart zu werden, kommt in beträchtlichem Maasse nur den Legirungen zu, welche 15 bis 20 Proc. Zinn auf 85 bis 80 Proc. Kupfer enthalten, ist übrigens bei ein und derselben Legirung je nach der Dicke des Stückes verschieden (Dusaussoy).

#### Zusammensetzung der Legirung.

Kupfer . . . . .	95	90	85	80	75
Zinn . . . . .	5	10	15	20	25
Specif. Gewicht vor dem Ablöschen	7,92	8,08	8,46	8,67	8,57
Specif. Gewicht nach dem Ablöschen	7,89	8,00	8,35	8,52	8,30
Härte vor dem Ablöschen . . . . .	100	100	100	100	100
Härte nach dem Ablöschen . . . . .	99	98	96	92	91

#### Probe von $\frac{3}{4}$ Linie Dicke.

Zähigkeit vor dem Ablöschen . . .	80	66	48	50	70
Zähigkeit nach dem Ablöschen . . .	100	100	100	100	100

#### Probe von 8 Linien Dicke.

Zähigkeit vor dem Ablöschen . . .	100	100	80	84	100
Zähigkeit nach dem Ablöschen . . .	75	78	100	100	35

V.

**Tanacetin.** Ein sehr unvollständig untersuchter Bitterstoff aus den Blättern und Blüthen von *Tanacetum vulgare* L., von Fromberg <sup>4)</sup> und von Leroy <sup>5)</sup> dargestellt. Das sogenannte Tanacetin wird in ähnlicher Weise wie das Absinthiin von Meier (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 16) oder wie das Digitalin von Homolle (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 463) dargestellt. Es ist eine gelblichweisse körnige geruchlose Masse; nach Leroy in Aether leicht löslich, löst sich schwieriger in Alkohol und noch weniger in Wasser, die Lösung schmeckt bitter und etwas scharf. Das Tanacetin schmilzt in der Hitze, färbt sich aber dabei und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Die Lösung von Tanacetin wird

<sup>1)</sup> Journ. of the Franklin Institut, Mitth. d. Gewerbevereins f. Hannover 1859. S. 106. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXIV, p. 1969; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 284; Liebig u. Kopp Jahresber. 1847 u. 1848. Bd. I, S. 1035. — <sup>3)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. LII, S. 246 u. Bd. LXXXI, S. 366. — <sup>4)</sup> Geig. Magaz. Bd. VIII, S. 35. — <sup>5)</sup> Journ. de chim. méd. (1845) T. XXI, p. 357; Buchn. Repert. Bd. XCIV, S. 77.

durch die Salze von Bleioxyd, Eisenoxyd und Quecksilberoxydul gefällt, nicht durch Gerbsäure. Fe.

**Tanacetöl**, Rainfarnöl, *Oleum tanaceti*. Das ätherische Oel von *Tanacetum vulgare* L. wird durch Destillation des Krautes und der Blumen mit Wasser erhalten. Das aus dem Kraut erhaltene Oel ist meistens blassgelb bis grünlich gelb, das Blumenöl mehr goldgelb, ersteres röthet Lackmus kaum, das Blumenöl etwas merklicher, aber nicht so deutlich wie das Samenöl.

Das Oel riecht stark und unangenehm wie die Pflanze, etwas camphorartig, es hat ein specifisches Gewicht von 0,92 bis 0,93 (das Blätteröl ist das leichtere, das Samenöl das schwerere); es schmeckt bitterlich aromatisch, etwas scharf; es löst sich leicht in Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, verdickt sich an der Luft, Jod zeigt keine merkbare Einwirkung, sondern löst sich ruhig auf. Bei der Behandlung des Oels mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich ein flüchtiger krystallinischer Körper von der Zusammensetzung des Laurineencamphors (Persoz<sup>1)</sup>, Vohl<sup>2</sup>). Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen das Oel unter Zersetzung.

Nach Zeller's Angaben ward aus 1 Pfd. trockner Blätter von *Tanacetum* 38 bis 70 Gran ätherisches Oel erhalten, aus 1 Pfd. Blätter und Blumen 30 bis 90 Gran, aus 1 Pfd. Blumen 60 bis 106 Gran, aus 1 Pfd. Samen 13 bis 24 Gran; Fromberg hatte aus je 1 Pfd. erhalten: von Blättern 70 Gran, Blumen 106 Gran, Samen 24 Gran Oel. Fe.

**Tanacetsäure** ist, nach Peschier<sup>3)</sup>, eine eigenthümliche in Nadeln krystallisirende Säure, welche in den Blüthen von *Tanacetum vulgare* L. enthalten sein soll; sie ist in Wasser löslich, bildet mit Kali und Natron krystallisirbare Salze, fällt Kalk, Baryt-, Zink-, Blei-, Silber- und Kupfersalze, sowie Quecksilberoxydulsalze.

Eine nähere Untersuchung fehlt.

**Tanacetum**, *T. vulgare* L., Rainfarn. Die Blätter der Pflanzen enthalten ätherisches Oel (s. oben), einen bitteren Extractivstoff als Tanacetin (s. d. Art. S. 478) bezeichnet, Gerbstoff, Zucker, Aepfelsäure und andere Stoffe; die Blüthen der Pflanzen enthalten die gleichen Bestandtheile, sind aber reicher an flüchtigem Oel und enthalten ausserdem, nach Peschier, eine eigenthümliche Tanacetsäure; die Samen enthalten ätherisches und fettes Oel und Bitterstoff (Fromberg).

**Tanah-Ampo** heisst nach Mohnike<sup>4)</sup> eine in Samarang und Java vorkommende plastische Erde, die dort über Kohlenfeuer getrocknet und gegessen wird.

**Tange** s. Seetange.

**Tanghincamphor** s. im folgdn. Art.

**Tanghinia**, *T. Madagascariensis*, ein in Madagascar einheimischer Strauch, dessen Fruchtkerne neben fettem Oel und den gewöhn-

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. VIII, p. 433. — <sup>2)</sup> Pharm. Centralbl. 1853, S. 318.

<sup>3)</sup> Journ. de chim. méd. T. IV, p. 58; Trommsdorff N. Journ. Bd. XIV, 2, S. 173; Bd. XXV, 2, S. 118.

<sup>4)</sup> Edinb. Philos. Magaz. 1849, Vol. XLVI, Nr. 92, p. 376.



lichen Pflanzenstoffen eine krystallisirbare Substanz den Tanghin-camphor oder Tanghinin<sup>1)</sup> enthalten; zu seiner Darstellung werden die Mandeln zuerst durch Auspressen entölt und dann mit Aether ausgezogen, beim Verdunsten des Aethers bleibt das Tanghinin zurück. Seine Zusammensetzung ist nicht ermittelt, durch freiwilliges Verdunsten der weingeistigen Lösung wird es in farblosen durchsichtigen glänzenden Schuppen erhalten, die an der Luft verwittern; es schmeckt bitter und scharf, bewirkt später das Gefühl vom Zusammenschnüren des Schlundes, löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt in gelinder Wärme zu einem gelben Harz, ist aber nicht flüchtig. Es löst sich in Essigsäure ohne sich damit zu verbinden; es wird durch die anderen Säuren und die Alkalien gelb gefärbt. Die weingeistige Lösung des Tanghinin wird durch Blei-, Quecksilber- und Silbersalze weiss gefällt. Es wirkt schnell tödtend (Henry und Olivier). Fe.

Tankit wurde ein dem Chiasolith ähnliches Mineral aus Norwegen genannt, dessen specif. Gewicht, nach Breithaupt<sup>2)</sup>, = 2,936 ist.

Tannaspidsäure nennt Luck<sup>3)</sup> eine dem Gerbstoff sich anreihende in den Wurzeln von *Aspidium filix mas* enthaltene Säure. Formel  $C_{26}H_{14}O_{11}$ . Trockene Farrenkrautwurzeln werden mit Weingeist ausgezogen, man setzt der Tinctur nach dem Abgiessen  $\frac{1}{6}$  Wasser zu und destillirt den Alkohol ab; die beim Stehen des Rückstandes sich bildende schwere Schicht wird mit Wasser, etwas Salzsäure und hinreichend Glaubersalz versetzt, der Niederschlag abgepresst, der Rückstand mit angesäuertem Wasser digerirt und ausgewaschen, und nach dem Trocknen mit absolutem Aether ausgezogen um Pteritannsäure zu lösen; der ungelöste Rückstand ist unreine Tannaspidsäure, die durch Auflösen in Alkohol und Abdampfen in einer mit Wasserstoff erfüllten Retorte rein erhalten wird. Die Säure ist zerrieben ein rothbraunes Pulver, geruchlos und von schwach zusammenziehendem Geschmack, sie ist unlöslich in Wasser, reinem Aether und fetten und flüchtigen Oelen; in starkem Weingeist ist sie leicht löslich, und beim Erwärmen löst sie sich auch in concentrirter Essigsäure. Die weingeistige Lösung giebt beim Verdampfen in der Wärme bei Luftzutritt einen in Alkohol nicht mehr löslichen Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure löst die Tannaspidsäure mit dunkelgrüner Farbe, die an der Oberfläche leicht braunroth wird. Salpetersäure löst und zersetzt die Tannaspidsäure; auch Chlor wirkt zersetzend ein, Substitutionsproducte bildend. Leitet man über die trockene Tannaspidsäure trockenes Chlorgas, so bildet sich Dichlortannaspidsäure,  $C_{26}H_{11}Cl_2O_{11}$ , ein nach dem Zerreiben zimmetbraunes Pulver von obstartigem Geruch und säuerlichem zusammenziehendem Geschmack, das sich in Alkohol und wässerigen Alkalien mit brauner Farbe löst, in Wasser, Aether, flüchtigen und fetten Oelen aber unlöslich ist.

Wird die in Wasser vertheilte Tannaspidsäure mit Chlor behandelt, so soll Trichlortannaspidsäure,  $C_{26}H_{10}Cl_3O_{11}$ , beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Trichloroxytannaspid-

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. (1824) T. X, p. 52; Buchn. Repert. Bd. XX, S. 379. —

<sup>2)</sup> Schweigg. Journ. 1829, S. 246. — <sup>3)</sup> Pharm. Centralbl. 1851, S. 667; Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 127.

säure,  $C_{26}H_{10}Cl_3O_{14}$ , bei Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf lufttrockene Säure aber Tetrachloroxytannaspidsäure entstehen,  $C_{26}H_9Cl_4O_{13} + 3HO$  <sup>1)</sup>.

Die weingeistige Lösung der Tannaspidsäure wird, mit Salzsäure gekocht, roth; Wasser fällt aus der Lösung einen rothen Körper, die Aethyltannaspidsäure,  $C_4H_5O \cdot 2C_{26}H_{13}O_{10}$ .

Die Tannaspidsäure löst sich leicht in Kalilauge oder Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe; die Lösung absorbirt besonders rasch in der Wärme Sauerstoffgas und färbt sich dabei braunroth; Säuren fallen aus letzterer Lösung dann ein schwarzes Pulver. Die alkoholische Lösung der Tannaspidsäure wird durch Chlorbarium und Chlorealcium, durch essigsaures Kupfer, salpetersaures Silber und Platinchlorid, so wie durch Zink-, Quecksilber- und Zinnsalze erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der Säure grün, auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein grüner Niederschlag. Die Lösung der Tannaspidsäure fällt eine Lösung von Hausenblase in Branntwein, aber nicht die Brechweinsteinlösung.

Das durch Fällen von weingeistiger Lösung der Säure mit Bleizucker erhaltene Salz,  $PbO \cdot C_{26}H_{13}O_{10}$ , ist nach dem Trocknen eine schwarze glänzende Masse und giebt zerrieben ein braunes Pulver. *Fe.*

**Tanne.** Mit diesem Namen werden in verschiedenen Gegenden Deutschlands verschiedenartige Species von Pinus nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch gemeinschaftlich bezeichnet, die dann wieder oft als Rothtanne, Weisstanne, Kiefer, Föhre, Fichte u. s. w. unterschieden werden. Die Pinus-Arten kommen darin überein, dass verschiedene Theile der Bäume bei der Destillation mit Wasser flüchtiges Oel, Terpentinöl oder ein demselben ähnliches aber nicht immer damit identisches Oel (s. Tannenöl und Tannenzapfenöl S. 486 u. 487) geben, und dass bei Verletzung der Bäume Harz ausfließt (s. Pinusharz Bd. VI, S. 520; u. Terpentin (s. d. Art.). Wir führen hier die wichtigsten Species der Pinus-Arten an.

1. *Pinus sylvestris* <sup>2)</sup>, Kiefer, Föhre. Besonders ausführlich sind die Theile dieser Pflanze von Kawalier untersucht, und zwar hauptsächlich von 60 bis 80 Jahre alten Bäumen,

Die Nadeln wurden mit starkem Weingeist vollständig ausgezogen, die Tincturen mit etwas Wasser versetzt und dann abdestillirt, es bleibt eine Harzmasse und eine wässrige Flüssigkeit.

Das Harz ist in Alkohol und Aether löslich, es enthält neben Chlorophyll eigenthümliche Körper: Ceropinsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 908), chinovige Säure (ebendas. S. 1073) und ein Harz, welches die Elemente  $C_{50}H_{40}O_6$  enthält, wahrscheinlich aber ein Gemenge ist; dieses Harz giebt mit Kalkhydrat oder Natron-Kalk destillirt verschiedene flüchtige Oele.

<sup>1)</sup> Den Formeln nach sind die gechlorten Säuren nicht einfache Substitutionsproducte, daher die Namen Di- u. Trichlortannaspidsäuren nicht genau richtig. —

<sup>2)</sup> Kawalier, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 360; Pharm. Centralbl. 1853, S. 705; Chem. Centralbl. 1858, S. 457; Wien. Akad. Ber. Bd. XI, S. 344; Bd. XXIX, S. 24. — Hofstetter u. Stähelin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 64. — Hertwig, Ebendas. Bd. XLVI, S. 109. — Böttinger, Ebendas. Bd. L, S. 408. — Vonhausen, Ebendas. Bd. LXXXII, S. 105. — Wittstein, Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 10. Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1853, S. 579. — Poleck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 402, 414. — Wackenroder, Ebendas. Bd. LI, S. 166.

Die im Wasser löslichen Theile der Alkoholtinctur enthalten zuerst eine schon durch neutrales essigsaures Blei fällbare Oxypinitannsäure,  $C_{14}H_8O_9$ ; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt Bleiessig Pinittannsäure,  $C_{14}H_8O_8$ , welche mit Alaun oder Zinnsalz gebeizte Wolle dauerhaft gelb färbt. In der Mutterlauge von den Bleisalzen bleibt ein krystallisirbarer Zucker  $C_{12}H_{11}O_{11}$ , eine Säure, wahrscheinlich Citronensäure, und ein amorpher fester Körper von sehr bitterem Geschmack, daher Pinipikrin genannt,  $C_{44}H_{36}O_{22}$ ; er löst sich in Wasser und Alkohol und in Aether-Weingeist, aber nicht in reinem Aether; mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, zerfällt er in ein flüchtiges Oel das Ericinol (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 819), und in nicht krystallisbaren Zucker  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , zugleich entsteht aber auch ein nicht flüchtiges sprödes Harz.

Statt der Oxypinitannsäure, welche aus um Weihnachten gesammelten Nadeln erhalten war, wurde aus Nadeln die um Ostern von den Bäumen genommen waren, eine andere Säure die Tannopinsäure (s. d. Art. S. 490), gefunden.

Die mit Weingeist erschöpften Kiefernadeln geben, mit schwach alkalischem Wasser ausgezogen, durch Fällern mit Salzsäure eine rothbraune Gallerte  $C_{16}H_{10}O_{10}$ , unlöslich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von alkalischem Wasser. Die bei  $100^{\circ}C$ . getrockneten Kiefernadeln gaben 6,25 Proc. Asche, welche 12,7 auflösliche und 86,3 in Wasser unlösliche Salze enthielt: 10,7 kohlen saure Alkalien und Chlornatrium, 2,0 schwefelsaures Kali und 3,9 kieselsaures Kali, 63,3 kohlen sauren Kalk, 1,9 Magnesia, 6,3 Phosphate von Kalk und Magnesia, 0,9 Phosphat von Eisenoxyd, 0,7 Phosphat von Thonerde, 10,3 Kieselerde (Hertwig).

Die jungen Zweige geben mit Wasser destillirt ein flüchtiges dem Terpentingöl ähnliches aber nicht damit identisches Oel (s. Tannenöl). Sie enthalten, nach Müller, etwa 5 Proc. Gerbstoff.

Im faulenden Kiefernreisig fand Redtenbacher merkbare Menge Ameisensäure, vielleicht als Oxydationsproduct von Terpentingöl.

Die Rinde von *Pinus sylvestris*, von Borke gereinigt, enthält eine durch Aether ausziehbare wachsartige Masse, unreine Ceropinsäure nach Kawalier.

Wird die Rinde mit starkem Weingeist ausgezogen, so trennt sich der Rückstand beim Abdampfen nach Zusatz von etwas Wasser in ungelöstes Harz und eine wässerige Flüssigkeit; aus letzterer wird durch Bleizuckerlösung, neben Pinicortannsäure,  $C_{48}H_{25}O_{31}$  (vielleicht  $C_{16}H_8O_{10}$ ), ein harzartiger in verdünnter Essigsäure nicht löslicher Körper gefällt, das Pinicorretin,  $C_{24}H_{19}O_5$ , isomer, nach Kawalier, mit der chinovigen Säure. Die von der Pinicortannsäure abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig Cortepinitannsäure,  $C_{16}H_8O_8$  (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 212); in der Mutterlauge findet sich etwas Pinipikrin und ein krystallisirbarer Zucker,  $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

Die Rinde, welche um Ostern von 20 bis 25 Jahre alten Bäumen genommen war, gab in der wässerigen Lösung der weingeistigen Tinctur mit Bleizucker einen Niederschlag, der Tannopinsäure (s. d. Art.) enthielt.

Die mit Aether und Weingeist erschöpfte Rinde gab an alkalisches Wasser eine gallertartige Masse ab von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}O_{12}$ .

Die Rinde enthält Gerbstoff, der von der Gallusgerbsäure verschieden ist (s. Tannengerbsäure).



Wittstein hat die Asche der Rinde von auf Sandboden (bei Bamberg) gewachsenen, 220 (1), 172 (2) und 135 (3) Jahre alten Kiefern untersucht.

Hofstetter und Stähelin fanden in der Rinde ein durch Aether ausziehbares Wachs,  $C_{98}H_{82}O_{15}$ , und ein Harz,  $C_{98}H_{78}O_{17}$ ; einen durch Alkohol ausziehbaren und durch Wasser fällbaren Farbstoff, Phlobaphen genannt  $= C_2H_8O_8$  (Wittstein nennt den in Wasser unlöslichen Theil des weingeistigen Auszugs der Rinde Phlobaphen; nach Kavalier ist dieser Farbstoff kein eigenthümlicher Körper) und eine in Wasser und Weingeist lösliche Säure  $C_{20}H_9O_9$ , welche Eisenchlorid grün färbt.

Der mit Aether und dann mit Alkohol extrahirten Rinde wird durch alkalisches Wasser ein durch Säuren fällbarer Körper,  $C_{20}H_8O_9$ , entzogen, der ganz ähnliche Eigenschaften hat wie Phlobaphen.

Wird die mit Aether behandelte Rinde mit heissem Wasser extrahirt, so scheidet sich an der Luft bald ein rothbrauner Absatz,  $C_{10}H_9O_{10}$ , ab.

Das nach dem Behandeln der Rinde mit Aether, Weingeist, alkalischem Wasser und Säure zurückbleibende Skelett entspricht der Zusammensetzung  $C_{34}H_{21}O_{21}$ .

Die von Rinde befreite Borke giebt mit Weingeist extrahirt eine wachsartige mit Palmitinsäure isomere Masse,  $C_{32}H_{32}O_4$ ; aus der wässerigen Flüssigkeit fällt Bleizucker Cortepinitansäure; die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Bleiessig einen rothwerdenden Niederschlag, der eine Säure  $C_{16}H_9O_9$  enthält, welche durch Eisenchlorid dunkelgrün wird. Die von den Bleisalzen abfiltrirte Lauge enthält Pinipikrin, aber keinen Zucker. Der mit Weingeist erschöpften Borke entzieht alkalisches Wasser einen gallertartigen Körper,  $C_{16}H_{10}O_{10}$ , der die gleichen Eigenschaften und die Zusammensetzung hat, wie die aus den Nadeln erhaltene Gallerte.

Dem Holz der Kiefer entzieht Weingeist etwas Harz und ätherisches Oel, alkalisches Wasser löst dann Harz und den gallertartigen Körper daraus auf; es konnte aber weder Pinipikrin noch Zucker oder Gerbsäure gefunden werden. Nach Wittstein enthält das Holz einen eigenthümlichen harzähnlichen Bitterstoff, den er Pityxylonsäure nennt:  $C_{25}H_{20}O_8$ , neben Ameisensäure und zuweilen Spuren Benzoösäure und Gerbsäure; Stärkmehl enthält das Holz nicht.

Die Asche des Holzes ist von Vonhausen (4 bis 6<sup>1</sup>), von Böttiger (7 u. 8) und von Wittstein (9 bis 12<sup>2</sup>) untersucht.

Die Asche des Samens ist von Poleck (12) untersucht.

2. *Pinus Abies* L., *Abies pectinata* Lam. Tanne, Roth- u. Schwarztanne, Fichte. Die Asche der Nadeln ist von C. Sprengel (s. unter Nr. 13) und von Hertwig (s. die 2. Tabelle unter A) untersucht. Die Zweige, vom Laub befreit geben bei der Destillation mit Wasser eigenthümliches ätherisches Oel (s. Tannenöl). Die Asche der Zweige mit Rinde ist von Malaguti und Durocher (22) untersucht. Im Splint der Rothtanne glaubt Berzelius früher Chinasäure gefunden zu haben; nach Wöhler ist die darin enthaltene Säure aber nicht Chinasäure.

<sup>1</sup>) Unter 4 ist die Asche von Scheitholz, unter 5 die von Prügelholz und 6 die von Reisholz mit Nadeln. — <sup>2</sup>) Die Asche des Holzes von 220, 172 und 135 Jahr alten Stämmen, deren Rindenasche unter 1 bis 3 angegeben ist.

Die Rinde enthält eine nicht näher untersuchte Gerbsäure (4 bis 6 Proc.); die Asche ist von Hertwig (B) und von Wittstein (20) untersucht.

Das Holz enthält etwas Gerbstoff und Harz; die Asche ist von Lewy (14) Wittstein (21) und von Hertwig (C) analysirt.

3) *Pinus Larix* L., die Lerche. Nur die Asche des Holzes ist untersucht (19). In der Rinde besonders der dünnen Zweige und der nicht über 20 bis 30 Jahr alten Stämmen fand Stenhouse<sup>1)</sup> eine eigenthümliche flüchtige und krystallisirbare Säure, die Laricinsäure  $C_{20}H_{10}O_{10}$ ; man findet sie hier in sehr geringer Menge in der Rinde älteren Holzes. Sie lässt sich darstellen durch Ausziehen mit warmem Wasser, Abdampfen bei etwa 80° C. zur Syrupsdicke und Destilliren in Gefässen von Glas oder Silber (nicht von Eisen). Die gereinigte Laricinsäure bildet grosse schief-rhombische silberglänzende Krystalle, der Benzoësäure ähnlich. Die Krystalle schmelzen bei 153° C., sublimiren aber schon bei 95° C., die Krystalle riechen eigenthümlich schwach brenzlich, schmecken bitter adstringirend; 1 Thl. löst sich in etwa 88 Thln. kaltem Wasser, sie ist leicht löslich in heissem Wasser; die concentrirte Lösung ist syrupartig und zeigt einen süsslichen Geruch. Die Säure löst sich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, weniger in Aether. An der Luft erhitzt brennen die Krystalle mit heller Flamme. Die Laricinsäure röthet schwach Lackmus; bei Zusatz von sehr wenig Alkali reagirt sie schon alkalisch. Sie löst sich in wässerigem Kali oder Ammoniak; mit Barytwasser giebt sie einen voluminösen gallertartigen in heissem Wasser löslichen Niederschlag.

Die Laricinsäure löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure; sie wird durch Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Oxalsäure und verschiedenen flüchtigen Producten. Sie reducirt beim Kochen die Silberlösung. Eisenoxydsalze färben die gelöste Laricinsäure schön purpurroth; die Farbe ist sehr beständig, und zeigt sich selbst bei grosser Verdünnung, so dass die Laricinsäure ein sehr empfindliches Reagens für Eisensalze ist.

4) *Pinus Picea* L., *Abies pectinata* DC., die Weisstanne, Edeltanne. Von dem Holze ist nur die Asche von Lewy (14), Wittstein (23) und Sacc (24) untersucht, die Asche der Rinde von Wittstein (25). Aus dem Samen, dessen Asche Poleck (15) untersuchte, erhielt Zeller durch Auspressen ein fettes Oel, welches Harz und ätherisches Oel beigemengt enthält, es zeigt daher einen balsamischen Geruch, hat ein specif. Gewicht von 0,92, löst sich in absolutem Alkohol und Aether. Aus den Tannenzapfen wird in der Schweiz Tannenzapfenöl dargestellt (s. S. 487).

5) *Pinus Pumilio* Haenk., Zwergkiefer, Krumföhre, Legföhre oder Latsche. Die jungen Zweige mit den Nadeln geben mit Wasser destillirt ein ätherisches Oel von angenehmen balsamischem Tannengeruch und 0,793 specifischem Gewicht, das bei 152° C. siedet. Dieses Oel enthält wenig Sauerstoff, und zeigt in seinem Verhalten sich ganz ähnlich mit dem von Wöhler untersuchten Tannenöl von *Pinus Abies* (s. S. 486); ob beide vielleicht denselben Hauptbestandtheil enthalten, bleibt zu entscheiden. Die Asche von *Pinus Pumilio* (s. unter 16—18) ist von Johnson untersucht, und zwar *P. Pumilio* von Granitboden (16) und von

<sup>1)</sup> Philosoph. Transact. 1861; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 191.

Torfmoor (17), so wie *P. Mughus* Scop. von Dolomit (18); Lendtner<sup>1)</sup> hat den Boden, auf welchem die Pflanzen wuchsen, untersucht.

6) *Pinus Strobus* L., Weymouthskiefer. Malaguti und Durrocher haben (26 und 27) die Asche der Zweige mit Rinde untersucht.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Aschenprocente . . . . .	1,13	1,98	2,92	—	—	—	0,14	—	0,45	0,58
Kali . . . . .	1,8	2,1	0,7	12,2	12,6	14,0	2,8	0,9	7,0	12,2
Natron . . . . .	0,8	1,2	0,3	0,6	3,2	2,5	16,7	15,4	4,4	3,4
Kalk . . . . .	22,8	35,4	41,7	50,2	47,5	38,1	31,6	36,0	24,6	38,2
Magnesia . . . . .	1,6	1,0	0,6	8,4	8,3	9,8	19,8	20,0	5,3	3,7
Thonerde . . . . .	10,1	4,5	3,1	—	—	—	—	—	0,9	0,7
Eisenoxyd . . . . .	6,5	2,1	0,3	0,6	0,7	0,9	—	7,7	4,9	1,9
Manganoxydul . . . . .	—	0,5	—	0,4	0,6	0,3	18,1	7,6	—	0,06
Schwefelsäure . . . . .	1,4	0,4	—	1,0	1,6	1,6	2,0	3,10	2,0	1,9
Phosphorsäure . . . . .	5,3	6,8	7,2	5,0	5,6	11,1	5,12)	2,32)	3,8	2,7
Kieselsäure . . . . .	32,5	24,1	15,1	2,4	2,7	5,0	3,0	5,3	30,3	14,4
Kohlensäure . . . . .	16,9	20,7	30,9	19,0	17,7	17,1	—	—	16,2	20,1
Chlor . . . . .	0,1	0,1	0,1	0,03	0,1	0,06	0,9	1,5	0,3	0,5

2) Phosphorsaures Eisenoxyd.

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Aschenprocente . . . . .	0,42	4,98	3,15	—	—	—	—	—	0,32
Kali . . . . .	2,8	22,4	13,9	10,5	21,7	21,2	22,93)	31,53)	15,2
Natron . . . . .	3,3	1,3	6,2	9,9	7,5	0,9	—	—	7,7
Kalk . . . . .	35,8	1,8	41,0	46,1	1,5	43,3	55,4	41,1	27,0
Magnesia . . . . .	6,8	15,1	2,4	13,5	16,8	12,2	11,1	13,9	24,5
Thonerde . . . . .	0,3	—	0,5	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd . . . . .	7,7	3,0	—	3,2	1,3	2,6	1,5	1,4	6,82)
Manganoxydul . . . . .	0,16	—	—	—	—	—	—	—	13,5
Schwefelsäure . . . . .	1,3	—	2,3	3,0	—	—	—	—	1,7
Phosphorsäure . . . . .	6,5	45,9	6,1	4,5	39,6	11,9	5,7	7,4	—
Kieselsäure . . . . .	11,9	10,4	26,6	8,4	11,7	3,3	2,3	4,6	3,6
Kohlensäure . . . . .	23,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlor . . . . .	0,5	—	0,8	0,7	0,9	—	—	—	0,6

3) Neben Chloralkalimetall und schwefelsaurem Salz.

	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.
Aschenprocente . . . . .	2,81	0,25	—	0,28	—	3,3	—	—
Kali . . . . .	3,5	3,6	12,8	22,5	2,3	5,3	16,2	17,3
Natron . . . . .	2,6	18,7	5,0	4,5	13,9	2,3	6,6	2,0
Kalk . . . . .	41,5	33,5	58,3	33,0	58,6	46,0	44,7	60,7
Magnesia . . . . .	3,1	4,4	2,8	6,2	4,0	2,0	7,1	4,4
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd . . . . .	0,4	0,6	1,6	0,4	2,6	0,5	1,6	0,9
Manganoxydul . . . . .	2,3	2,1	—	—	2,6	—	—	—
Schwefelsäure . . . . .	0,7	2,1	1,6	3,7	1,3	1,0	10,3	1,4
Phosphorsäure . . . . .	1,7	3,5	2,6	5,0	3,5	1,6	6,1	3,7
Kieselsäure . . . . .	10,4	1,4	12,5	0,9	10,9	5,5	5,8	8,7
Chlor . . . . .	0,2	0,3	2,1	0,2	0,1	0,5	0,7	0,8

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV. S. 234.



	A.	B.	C.
Aschenprocente der trockenen Substanz . . . . .	2,31	1,78	0,33
Kohlensaures Kali . . . . .	26,4	2,9	11,3
Kohlensaures Natron . . . . .			7,4
Chlornatrium . . . . .	2,7	65,0	Spur
Schwefelsaures Kali . . . . .			Spur
Kohlensaurer Kalk . . . . .	15,4	0,9	50,9
Magnesia . . . . .	3,9	5,0	5,6
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	38,3	1,0	3,4
Phosphorsaures Eisenoxyd . . . . .		2,4	1,0
Phosphorsaure Thonerde . . . . .	12,3	4,2	—
Phosphorsaure Magnesia . . . . .		17,2	2,9
Kieselerde . . . . .			17,3

Fe.

Tannecortepinsäure nennt Kawalier<sup>1)</sup> eine den Gerbstoffen ähnliche Säure, welche sich in der um Ostern gesammelten Rinde von Kiefern bäumen (*Pinus sylvestris*), die etwn 20 bis 25 Jahre alt sein mochte, fand. Formel: C<sub>28</sub>H<sub>13</sub>O<sub>12</sub>.

Die Rinde wird mit Weingeist ausgezogen, das nach dem Abdampfen bleibende Extract mit Wasser behandelt, und die klare wässerige Lösung mit Bleizucker gefällt; der Niederschlag wird wiederholt mit verdünnter Essigsäure behandelt, wobei harzhaltendes Bleisalz zurückbleibt; die klaren Lösungen werden mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die Flüssigkeit dann in einem Strom von Kohlensäure concentrirt wird; beim Stehen scheiden sich Krusten von Tannecortepinsäure ab, die zerrieben ein rothbräunliches zusammenziehend schmeckendes Pulver giebt. Die Säure löst sich in Wasser, die wässerige Lösung giebt mit Schwefelsäure oder Salzsäure erwärmt einen rothen Niederschlag von nahe der gleichen Zusammensetzung wie die Säure, zugleich bildet sich eine sehr geringe Menge Zucker.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Tannecortepinsäure grünlich, beim Stehen wird die Lösung rothbraun, später scheidet sich ein schwarzgrüner Niederschlag ab.

Fe.

Tannengerbsäure. In der Rinde, besonders in dem Splint der Tannen und Fichten ist Gerbsäure enthalten, welche noch nicht im reinen Zustande dargestellt ist, da sie sich in wässriger Lösung an der Luft, besonders in der Wärme, schnell verändert und dunkler färbt. Der frische Aufguss der Tannenrinde giebt mit Eisenoxydsalzen zuerst einen schwarzblauen Niederschlag, bald wird aber die Flüssigkeit grün. Die Gerbsäure der Tannenrinde fällt Leimlösung und Bleisalze, aber nicht den Brechweinstein. Eine nähere Untersuchung fehlt.

Fe.

Tannenöl. Das ätherische Oel, welches durch Destillation von jungen harzfreien Tannenzweigen (von *Pinus Abies*), von den Nadeln befreit, durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, ist dünnflüssig farblos von eigenthümlichem Geruch, dem der frischen Tannenzweige

<sup>1)</sup> Ber. d. Wiener Akad. Bd. XXIX, S. 10; Chem. Centralbl. 1858, S. 458.

ähnlich; es trocknet an der Luft schnell ein; über Kalihydrat destillirt, nimmt es den Geruch des Terpentinöls an.

Dieses Tannenzweigöl enthält nur wenig eines sauerstoffhaltenden Oels beigemengt; wird das Oel mit Kalium behandelt, so entwickelt es etwas Wasserstoff; für sich rectificirt zeigt es dann einen angenehmen dem Citronöl ähnlichen Geruch; es ist nun sehr dünnflüssig, stark lichtbrechend und giebt mit Chlorwasserstoffgas einen flüssigen Camphor (Wöhler<sup>1)</sup>).

Durch Destillation der Nadeln von *Pinus sylvestris* mit Wasser (bei Darstellung der sogenannten Waldwolle) erhält man neben Wasser, das Ameisensäure enthält, ein ätherisches Oel, welches sich durch seinen aromatischen, angeblich dem Lavendelöl ähnlichen Geruch vom Terpentinöl unterscheidet (Hagen<sup>2</sup>); sein specif. Gewicht ist 0,856 bei 20° C., es siedet bei 167° C., und es verhält sich ganz wie das aus den Zweigen von *Pinus Abies* erhaltene Oel und scheint mit diesem wohl identisch.

Das aus den jungen Zweigen und Nadeln von *Pinus Pumilio* durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel hat wesentlich ähnliche Eigenschaften wie die vorstehenden Oele; es enthält wenig Sauerstoff, riecht angenehm balsamisch, hat ein specif. Gewicht von 0,893 bei 17° C., siedet bei 152° C.; Kalium entwickelt Wasserstoff, und bildet nach fortgesetzter Einwirkung ein Oel  $C_{20}H_{16}$  von 0,875 bei 17° C., das bei 160° C. siedet, das den polarisirten Lichtstrahl um — 18° dreht; das mit Kalium behandelte Oel riecht aber weniger angenehm als das frische Oel. Es bildet mit Salzsäure einen flüssigen Camphor (Mikolasch<sup>3</sup>). Fe.

Tannenzapfenöl, Templinöl, Krummholzöl, *Oleum templini*. Ein dem Terpentinöl isomeres und ihm sehr ähnliches Oel, welches durch Destillation der Zapfen von *Pinus Pumilio* Hnk. (*P. Mughus* Scop.) erhalten wird; es ist frisch wasserhell, häufig grünlich oder bräunlich, dünnflüssig, von balsamischem Geruch, der angenehmer ist als der des Terpentinöls; sonst verhält es sich diesem sehr ähnlich.

In einigen Gegenden der Schweiz (im Canton Bern, Emmen-thal, Aargau) werden die im August und September gesammelten Zapfen der Weisstanne (*Pinus Picea* L., *Abies pectinata* DC.) zur Destillation von Templinöl benutzt, welches von Flückiger<sup>4</sup>) untersucht ist. Das durch Destillation mit Wasser erhaltene frisch dargestellte Oel ist farblos, es wird an der Luft grünlichgelb, riecht balsamisch etwas ähnlich dem Citronöl, hat ein specifisches Gewicht von 0,862 bei 12° C.; es fängt bei 155° C. an zu sieden, der grösste Theil des Oels destillirt bei 173° bis 177° C., zuletzt steigt der Siedepunkt über 200° C. Durch wiederholte Rectification wird Camphen  $C_{20}H_{16}$ , von 0,856 specif. Gewicht bei 6° C. mit constantem Siedepunkte von 172° C. erhalten.

Das Templinöl zeigt mit dem Terpentinöl übereinstimmende Löslichkeitsverhältnisse und Lichtbrechungsvermögen; in einer 100 Millimeter

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 237. — 2) Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 574. — 3) Buchner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 323. — 4) Mittheil. der Berner naturf. Ges. 1855, Juni; Vierteljahrscr. f. prakt. Pharm. Bd. V, S. 1; Chem. Centralbl. 1856, S. 138; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 642.

dicken Schicht dreht es die Polarisationsebene für die Uebergangsfarbe um  $-85^{\circ}$ , für den rothen Strahl um  $-66^{\circ}$ ; das bei der Rectification unter  $173^{\circ}\text{C.}$  übergehende Oel dreht den polarisirten Lichtstrahl für die Uebergangsfarbe um  $-92^{\circ}$  (Berthelot<sup>1)</sup>).

Das Templinöl verharzt leicht an der Luft und wird dabei sauer, zugleich bildet sich Ozon.

Mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Salpetersäure und  $\frac{1}{8}$  Vol. Weingeist gemengt, bildet das Templinöl Terpin (rascher bei Zusatz von  $1\frac{1}{4}$  Vol. Wasser), welches mit dem Terpin und Terpinol übereinstimmende Krystallform hat; es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure; es schmilzt bei  $118^{\circ}$ , siedet bei  $250^{\circ}\text{C.}$  und sublimirt in langen Nadeln.

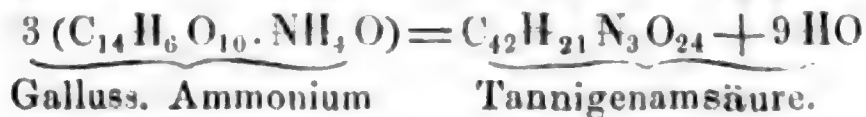
Das Templinöl absorbirt Chlorwasserstoff ohne beträchtliche Wärmenentwicklung aber unter starker Bräunung und Bildung eines schmierigen Absatzes; es bildet sich kein krystallisirbarer Camphor. Durch wiederholtes Digeriren der Verbindung mit Kalk und Destilliren wird wieder reines Templinöl mit seinen ursprünglichen Eigenschaften (?) erhalten.

Wird das mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Templinöl mit rauchender Salpetersäure behandelt, so wird ein wenig einer krystallisirbaren Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{16} \cdot \text{HCl}$  erhalten (Berthelot<sup>2</sup>), deren Drehungsvermögen  $-23^{\circ}$  ist. Wird Templinöl mit absolutem Alkohol ( $\frac{1}{3}$  seines Gewichts) gemengt und dann mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Brei von Camphor,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot 2\text{HCl}$ , welcher sich nicht in Wasser oder in kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist löst; aus letzterer Lösung krystallisirt er in Blättchen, er löst sich auch in flüchtigen und fetten Oelen, in Salpetersäure und Schwefelsäure; er schmilzt bei  $55^{\circ}\text{C.}$  und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, ist aber nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Statt des echten Tannenzapfenöls wird häufig gewöhnliches Terpinöl als „Templinöl“ angewendet, welches sich besonders im Geruch unterscheidet.

*Fe.*

**Tannigenamsäure, Gallussäureamid, Gallaminsäure.** Eine Aminsäure wahrscheinlich. Zersetzungsproduct der Gerbsäure. Formel:  $\text{C}_{42}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_{24} + 9\text{HO}$ , oder  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_8 + 3\text{HO}$ . Von Knop<sup>3)</sup> entdeckt und untersucht. Die Säure bildet sich bei Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Gerbsäure; es ist, nach Knop, das Amin der Gallussäure; ihre Entstehung giebt das Schema:



Die Tannigenamsäure ist bis jetzt nur aus Gerbsäure, nicht direct aus Gallussäure dargestellt. Sie wird erhalten, wenn man saures schwefligsaures Ammoniak, bei Gegenwart von Ammoniak, auf eine alkoholische oder wässerige Lösung von Gerbsäure aus gewöhnlichen oder chinesischen Galläpfeln einwirken lässt. Am besten ist es, starke Am-

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. [8.] T. XXIX, p. 38; Chem. Centralbl. 1856, S. 132.

<sup>2)</sup> Annal. de chem. et phys. [8.] T. XXXVII, p. 225.

<sup>3)</sup> Pharm. Centralbl. 1852, S. 417; ebendas. 1854, S. 855. Journ. f. prakt. Chem., Bd. LVI, S. 327. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXIV, S. 284. Zuerst hatte Knop die Formel  $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_{22} + 9\text{HO}$  angenommen.



moniakflüssigkeit vollständig mit schwefliger Säure zu sättigen; man setzt dann 1 bis 2 Thle. dieser nach schwefliger Säure stark riechenden Lösung und 4 bis 6 Thle. starkes Ammoniak zu 2 Thln. Gerbsäure, die in der nöthigen Menge Wasser gelöst sind, und kocht das Gemenge in einem Kolben, so lange sich noch Ammoniakdämpfe entwickeln und bis die Flüssigkeit nach dem Erkalten einen dünnen Syrup bildet; man lässt dann bei Wintertemperatur stehen, wo sich nach 6 bis 8 Stunden das Amid krystallinisch ausscheidet, während ein dünner brauner Syrup als Mutterlauge zurückbleibt. Man wäscht den Niederschlag auf einem eisenfreien Filter mit Wasser ab, und krystallisirt den krystallinischen grünlichen oder gelben Rückstand aus reinem oder aus mit Salzsäure versetztem Wasser um, wobei ein nicht weiter untersuchtes Pulver zurückbleibt. Es scheiden sich grosse blendend weisse fettglänzende blätterige quadratische Tafeln bildende Krystalle ab; sie lösen sich schwierig in kaltem Wasser, Zusatz von Salzsäure macht sie noch weniger löslich; in siedendem reinem oder angesäuertem Wasser lösen sie sich leichter; die Krystalle verlieren bei 100° C. 13,8 Proc. Krystallwasser. Dieser Körper wird durch fortgesetztes Kochen mit Säure zersetzt in Gallussäure und Ammoniaksalz; Eisensalze färben ihn sogleich bläulich; Alkalien werden dadurch bei Luftzutritt zuerst blau, dann purpur und zuletzt rothbraun gefärbt; beim Erhitzen mit Natron-Kalk entwickelt sich neben Ammoniak eine flüchtige Base; beim Erhitzen mit Platinchloridlösung und etwas Salzsäure wird der Stickstoff der Verbindung fast vollständig als Ammonium-Platinchlorid abgeschieden. *Fe.*

Tannin, syn. für Gallusgerbsäure.

Tanningénium nicht gebräuchliches Syn. für Galläpfelgerbsäure.

Tanningensäure, syn. Catechusäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 830).

Tanninsäure, syn. für Tannin.

Tannomelansäure. Eine huminartige unvollständig untersuchte Säure. Von Büchner<sup>1)</sup> durch Oxydation von Gerbsäure in heisser alkalischer Lösung bei Zutritt der Luft erhalten. Formel:  $C_{14}H_5O_8$  nach Büchner, oder  $C_{12}H_4O_6$  nach Gerhardt. Man trägt in siedende Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht Gerbsäure ein, so lange sich noch Aufschäumen zeigt, lässt dann die Flüssigkeit sieden, bis eine Probe mit Essigsäure versetzt nach dem Erkalten noch klar bleibt; die Flüssigkeit wird alsdann mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbad zur Trockne verdampft und darauf mit kochendem Alkohol behandelt, wo essigsaures und gallussaures Kali sich lösen; der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure versetzt und mit essigsaurem Blei gefällt; das so erhaltene tannomelansäure Blei ist ein schwarzbraunes Pulver:  $3(PbO.C_{12}H_3O_5) + 2(PbO.HO)$  nach Gerhardt; Büchner nimmt die Formel  $2PbO.C_{14}H_4O_7$  an. Man kann nun die Tannomelansäure von der Gallussäure oder von der Tannoxylsäure ableiten:



<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 873.



Büchner nimmt an, dass sie aus der Tannoxylsäure unter Aufnahme von Sauerstoff entstehe:

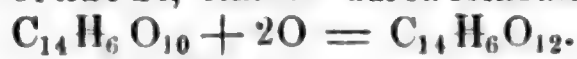


Tannopinsäure nennt Kawalier eine Art Gerbstoff, welche er aus den Nadeln von *Pinus sylvestris* erhielt, die um Ostern gesammelt waren. Formel:  $C_{28}H_{15}O_{13}$ . Der weingeistige Auszug der Nadeln gab, nach Zusatz von Wasser abgedampft, neben Harz eine wässrige Flüssigkeit; diese wurde, mit wenig Bleizuckerlösung versetzt, klar filtrirt, dann mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure übergossen und das Filtrat mit Bleiessig gefällt; das Salz wird in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die Tannopinsäure durch Schwefelsäure aus ihrer wässrigen Lösung gefällt wird. Diese Säure oxydirt sich in warmer Lösung an der Luft leicht; ob sie dabei, oder schon in den Pflanzen, in Oxypinitannsäure,  $C_{28}H_{13}O_{15}$ , übergeht, ist nicht ermittelt. Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Tannopinsäure zersetzt, es bildet sich ein rothes leicht oxydirbares Zersetzungsproduct. Nähere Angaben über Tannopinsäure sind nicht gemacht. *Fe.*

Tannoxylsäure, Rothgerbsäure, *Acidum rufitannicum* von Berzelius. Ein unvollständig untersuchtes Oxydationsproduct der Gallussäure, unter Einfluss von Alkalien entstehend. Formel nach Buchner<sup>2)</sup>  $C_{15}H_5O_{11}$ , oder im freien Zustande wahrscheinlich  $C_{15}H_6O_{12}$ ; Gerhardt nimmt, als besser zu den Resultaten passend,  $C_{14}H_6O_{12}$ . Diese Säure bildet sich bei Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung von Gerbsäure oder Gallussäure. Man sättigt eine mässig concentrirte Kalilösung in der Kälte mit Gerbsäure, und lässt die Lösung, welche schnell roth wird, einige Tage stehen, bis sie ganz dunkelroth fast undurchsichtig erscheint, und fällt nun mit essigsaurem Blei; man erhält so einen ziegelrothen Niederschlag, der heiss mit verdünnter Essigsäure behandelt wird, um unzersetztes gerbsaures Blei aufzulösen, wo dann das reine tannoxylsaure Blei als rother Niederschlag zurückbleibt; beim Erhitzen des Bleisalzes mit Alkohol und etwas Schwefelsäure löst sich die Tannoxylsäure mit dunkelrother Farbe; beim Verdampfen der sauer schmeckenden Lösung bleibt eine braunrothe amorphe Substanz zurück.

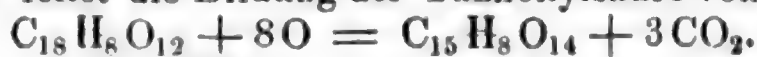
Das tannoxylsaure Blei,  $11PbO + 4C_{14}H_4O_{10} + 3HO$  oder  $4(2PbO.C_{14}H_4O_{10}) + 3(PbO.HO)$  nach Gerhardt;  $3PbO.C_{15}H_5O_{11}$  nach Büchner.

Wenn die Tannoxylsäure von der Gallussäure abgeleitet wird, so entsteht sie, nach Gerhardt, einfach durch Hinzutreten von Sauerstoff:



Gallussäure

Büchner leitet die Bildung der Tannoxylsäure von Gerbsäure ab:



Gerbsäure

<sup>1)</sup> Ber. d. Wiener Akad. Bd. XXIX, S. 22; Chem. Centralbl. 1858, S. 457.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 369.

Nach Büchner wird aus Gerbsäure neben Tannoxylsäure auch kohlen-saures Kali erhalten; ob Gallussäure auch Kohlensäure geben würde, ist nicht untersucht. Fe.

**Tantal**, syn. Columbium; Tantalum; franz. *Tantale*; ein zu den Metallen gehörendes Element. Chemisches Zeichen: Ta. — Die Angaben über das Aequivalentgewicht des Tantals variiren. Berzelius berechnete dafür, ausgehend von der Formel  $Ta_2O_3$  für die Tantalsäure zuerst die Zahl 1148,36; später hat er diese Zahl nach den neueren Aequivalentgewichten des Schwefels und Chlors umgerechnet und die Zahl 998,36 <sup>1)</sup> erhalten. H. Rose <sup>2)</sup> betrachtet die Tantalsäure als nach der Formel  $TaO_2$  zusammengesetzt, wodurch sich das Aequivalentgewicht des Tantals auf 68,8 (oder 860) stellt (vergl. Bd. II, 1, S. 504).

Das Tantal wurde im Jahre 1801 von Hatchett <sup>3)</sup> in einem aus Massachusetts in Nordamerika stammenden Minerale beobachtet und nach dem Fundort des Minerals Columbium genannt. Dem Minerale selbst gab er den Namen Columbit. Im folgenden Jahre 1802 entdeckte Ekeberg <sup>4)</sup> gelegentlich der Untersuchung über die Yttererde in zwei schwedischen Mineralien, dem Ytrotantalit und Tantalit, ein neues Metall, dem er den Namen Tantalum beilegte, „um auf die Unfähigkeit desselben mitten in einem Ueberschusse von Säure etwas davon an sich zu reißen und sich damit zu sättigen“ eine Anspielung zu machen. Wollaston <sup>5)</sup> wies 1807 die Identität dieser beiden Metalle nach. Reiner als es bis dahin gelungen war, stellte Berzelius <sup>6)</sup> 1824 das Tantalmetall, sowie viele bis dahin unbekannte Verbindungen desselben dar; 1846 jedoch wies H. Rose <sup>7)</sup> nach, dass das was man bisher Tantal genannt habe, ein Gemenge von zwei verschiedenen Metallen sei, von denen er das eine Niobium nannte, für das andere aber den Namen Tantal beibehielt.

Das Tantal findet sich meist als Tantalsäure in Verbindung mit verschiedenen Basen in einer Reihe seltener Mineralien, so im Tantalit von Kimito, Tammela, Broddbo und Finbo, Tantalit von Nordamerika (Columbit), Tantalit von Bodenmais, vom Ilmengebirge und von Limoges, sowie ferner im Ytrotantalit, Euxenit, Fergusonit, Pyrochlor und Uranotantal.

Berzelius stellte das Tantal durch Erhitzen von Fluortantal-Kalium mit Kalium dar, wobei die Reduction unter Feuererscheinung erfolgt; zieht man nachher die Masse mit Wasser aus, so löst sich das gebildete Fluorkalium auf, während das Tantalmetall als schwarzes Pulver zurückbleibt. Erhitzt man, nach Berzelius, Tantalsäure in einem Kohlentiegel im Gebläsefeuer, so bildet sich tantalige Säure, welche mit einer dünnen gelblichen schwach metallglänzenden Schicht von metallischem Tantal überzogen ist. — Nach H. Rose stellt man das metallische Tantal auf die Weise dar, dass man 3 Thle. Fluor-

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 477. — <sup>2)</sup> Bericht d. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin, 1856, S. 385 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 242. — <sup>3)</sup> Crell's Annal. 1802, Bd. I, S. 197, 257 u. 352; Gilbert's Annal. Bd. XI, S. 120. — <sup>4)</sup> Crell's Annal. 1803, Bd. I. — <sup>5)</sup> Schweigger's Bd. I, S. 520; Gilbert's Annal. Bd. XXXVII, S. 98. — <sup>6)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. IV, S. 6. — <sup>7)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXIII, S. 317; Bd. LXIX, S. 115; Bd. LXXI, S. 157; Bd. LXIV, 85 u. 285; Bd. XC, S. 456.



tantal-Fluornatrium mit 1 Thl. Natrium in einem gut bedeckten eisernen Tiegel auf einander schichtet und erhitzt. Die Reduction erfolgt bei Dunkelrothglühhitze unter plötzlichem heftigen Erglühen der Masse. Hierauf fährt man noch kurze Zeit mit dem Erhitzen fort und lässt dann den Tiegel rasch erkalten. Der schwarze Inhalt desselben hinterlässt bei Behandlung mit Wasser ein schwarzes Pulver, welches mit Wasser und sehr verdünntem Alkohol vollkommen ausgewaschen werden muss. Das so erhaltene Tantal enthält in der Regel etwas tantalsaures Natron; diese Verunreinigung kann jedoch dadurch auf ein Minimum reducirt werden, dass man bei der Darstellung eine schützende Decke von Chlorkalium anwendet.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Tantalmetall bildet ein schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle eine eisengraue Farbe und Metallglanz annimmt. Sein specif. Gewicht beträgt nach dem Glühen im Wasserstoffstrome 10,78 (H. Rose). Es leitet, nach H. Rose, die Elektrizität gut, verbrennt zwar an der Luft erhitzt mit lebhaftem Glanze, oxydirt sich aber dennoch etwas schwierig vollständig zu Tantsäure; man muss, um dies zu erreichen, während des Glühens öfter mit einem Platindraht umrühren. Von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, concentrirter Schwefelsäure, sowie auch selbst von Königswasser wird das Tantal auch bei längerem Kochen so gut wie gar nicht angegriffen (Berzelius und H. Rose); beim Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure wird es langsam und zum Theil unter Gasentwicklung gelöst; es bleibt jedoch stets ein graulicher Rückstand ungelöst zurück. Uebergiesst man das Tantal mit Fluorwasserstoffsäure und fügt unter Erhitzen Salpetersäure hinzu, so löst sich dasselbe rasch und leicht unter Entwicklung von rothen Dämpfen auf (H. Rose). Alkalien wirken auf nassem Wege nicht auf das Metall ein, aber beim Schmelzen mit Alkalihydrat oder kohlen-sauren Alkalien (Berzelius) und saurem schwefelsauren Kali (H. Rose) wird dasselbe in Tantsäure übergeführt. Chlor greift das Tantal bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, erhitzt man aber das Metall nur gelinde in einem Chlorstrome, so entsteht unter heftigem Erglühen Tantalchlorid, welches abdestillirt werden kann (H. Rose).

Leitet man über zum Rothglühen erhitztes tantalsaures Natron Phosphordämpfe, so entsteht ebenfalls metallisches Tantal. Aus der schwarzen Masse löst Wasser phosphorsaures Natron auf, während metallisches Tantal mit tief schwarzer Farbe, aber mit einer grossen Menge saurem tantalsäuren Natron verunreinigt zurückbleibt, welches in Folge dieser Verunreinigung die Elektrizität nicht leitet (H. Rose).

Gr.

**Tantal, Erkennung und Bestimmung.** Die in der Natur auftretenden Verbindungen der Tantsäure lassen sich nicht durch Säuren, wohl aber durch Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali, oder mit Kalihydrat, oder endlich mit saurem schwefelsauren Kali zersetzen. Die geglühte Tantsäure so wie die geglühten tantalsäuren Alkalien sind in Chlorwasserstoffsäure so wie in allen Sauerstoffsäuren gänzlich unlöslich. Werden die genannten Substanzen mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen, so lösen sie sich in diesem Salze auf; behandelt man aber die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser, so bleibt sämmtliche Tantsäure in Verbindung mit Schwefelsäure ungelöst zurück. In den Auflösungen der tantalsäuren Alkalien bewir-

ken stärkere Säuren, selbst Kohlensäure Niederschläge von Tantalsäure. Chlorammonium so wie kohlensaure Alkalien schlagen nach einiger Zeit die Tantalsäure vollständig aus ihren Auflösungen nieder. Galläpfelaufguss erzeugt in den durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der tantalsauren Alkalien einen hellgelben Niederschlag. Versetzt man eine Auflösung von Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser und metallischem Zink, so entsteht eine schön blaue Farbe. Vor dem Löthrohr erleidet die Tantalsäure keine Veränderung. In Phosphorsalz löst sich die Tantalsäure zu einem klaren farblosen Glase auf, welches sich auch in der inneren Flamme nicht verändert. Eisenvitriol färbt die Perle in der inneren Flamme nicht blutroth. Die Boraxperle ist ebenfalls farblos und klar und wird nur bei grösserem Tantalsäuregehalt unklar.

Zur Analyse des Tantalits, welcher ausser der Tantalsäure noch Eisenoxyd und Manganoxydul sowie geringe Mengen von Wolframsäure und Zinnoxid enthält, schmilzt man das fein gepulverte und fein geschlämmte Mineral mit kohlensaurem Kali in einem Platintiegel zusammen und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, wobei sich tantalsaures und grünes mangansaures Kali auflösen, während der ungelöst bleibende Rückstand der Hauptsache nach aus Eisenoxyd und einer beträchtlichen Menge sauren tantalsauren Kalis besteht. Man filtrirt das Gelöste von dem Ungelösten, muss aber beim Auswaschen des Rückstandes dem Waschwasser eine geringe Menge kohlensaures Kali zusetzen, weil das Filtrat im andern Falle milchig durchs Filter geht. Kocht man nun das Filtrat längere Zeit mit einem Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Tantalsäure in sehr reinem Zustande ab. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird gleichfalls durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; die hierbei sich ausscheidende Tantalsäure ist jedoch stets kalihaltig. Um dieselbe rein zu erhalten, muss man sie nach dem Auswaschen in einer kleinen Platinschale mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd schmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser auskochen. Nach dem Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen ist die Tantalsäure vollkommen rein. Die in den beiden Filtraten der Tantalsäure enthaltenen Oxyde des Mangans und Eisens werden nach den bekannten Methoden getrennt und bestimmt. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron anstatt des kohlensauren Kali wird ganz in derselben Weise verfahren; nur erhält man wenig oder gar kein grünes mangansaures Natron. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst sich fast nur der Ueberschuss des kohlensauren Natrons und beinahe gar kein tantalsaures Natron auf, da dasselbe in einer Auflösung von kohlensaurem Natron nur äusserst schwer löslich ist. Erst nachdem diese Lösung abgegossen und frisches Wasser hinzugebracht worden ist, löst sich ein Theil des tantalsauren Natrons auf, während ein grosser Theil als saures Salz ungelöst zurückbleibt. — Die Zersetzung des Tantalits durch Schmelzen mit Kalihydrat muss im Silbertiegel vorgenommen werden. Aus der geschmolzenen Masse löst sich die Tantalsäure ziemlich vollständig als tantalsaures Kali auf, und man erhält sowohl aus der Auflösung als aus dem Rückstande durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Tantalsäure im reinen Zustande abgeschieden.

Am zweckmässigsten wendet man zur Zersetzung der Tantalsäure-

verbindungen die von Berzelius zuerst empfohlene Methode an. Hier-nach erhitzt man das sehr fein gepulverte und geschlämmte Mineral in einem geräumigen Platintiegel über der Berzelius'schen Lampe mit dem 6- bis 8fachen Gewichte saures-schwefelsauren Kalis bis zum Schmelzen. Nach H. Rose ist es hierbei am besten neutrales schwefelsaures Kali mit der nöthigen Menge concentrirter Schwefelsäure zu übergiessen und so lange zu schmelzen, bis die Masse ruhig fliesst. Nachdem die Masse erkaltet ist, legt man das getrocknete Mineralpulver darauf und schmilzt von Neuem. Man hat hierdurch den Vortheil, dass der Tiegelinhalt nicht zu stark schäumt und nicht so leicht übersteigt. Man setzt das Schmelzen fort, bis alles klar fliesst und kein ungelöstes Pulver auf dem Boden des Tiegels zu bemerken ist. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse wiederholt in einer Platinschale mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe nichts mehr auflöst; die ungelöst bleibende Tantalsäure wird filtrirt und ausgewaschen.

Die so erhaltene Tantalsäure ist indessen durch beträchtliche Mengen von Eisenoxyd sowie durch Zinnoxid und geringe Mengen von Wolframsäure verunreinigt. Zur Bereiung von diesen Stoffen digerirt man dieselbe mit Schwefelammonium, wodurch das Zinnoxid sowie die Wolframsäure aufgelöst werden, während sich das Eisenoxyd in schwarzes Schwefeleisen verwandelt, welches der Tantalsäure beigemengt bleibt; letztere wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Gewöhnlich ist die Menge des beigemengten Zinnoxides nur gering, weshalb die Behandlung mit Schwefelammonium auf dem Filter vorgenommen werden kann. H. Rose empfiehlt zu diesem Zwecke, den Trichter auf eine Flasche mit enger Mündung zu stellen, die mit einem durchbohrten Korke versehen ist, durch welchen man den Hals des Trichters einführt, um einen möglichst luftdichten Verschluss zu haben. Uebergiesst man nun die Tantalsäure mit Schwefelammonium, so bleibt dasselbe, da es nicht abfliessen kann, lange Zeit mit dem Inhalte des Trichters in Berührung. Bei grösseren Mengen des Niederschlages ist es rathsam, denselben vorsichtig mit einem kleinen Platinspatel umzurühren, damit alle Theilchen von dem Schwefelammonium erreicht werden.

Nach längerem Digeriren lässt man die Flüssigkeit abfliessen und wäscht den Niederschlag gut aus. In dem Filtrate bestimmt man die Menge des etwa vorhandenen Zinns sowie der Wolframsäure (s. d. Art.). Das Gemenge von Tantalsäure mit Schwefeleisen wird auf dem Filter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, welche das Schwefeleisen auflöst und die Tantalsäure mit weisser Farbe zurücklässt. Diese letztere wird nach dem Auswaschen und Trocknen gegläht und gewogen. Da der nach dieser Methode abgeschiedenen Tantalsäure stets etwas Schwefelsäure hartnäckig anhaftet, so ist es rathsam, um die Verflüchtigung der letzteren zu befördern, vor dem Glühen ein kleines Stückchen kohlsaures Ammoniumoxyd in den Platintiegel zu geben, und dies so oft zu wiederholen, bis zwei aufeinander folgende Wägungen dasselbe Resultat liefern.

Die von der Tantalsäure abfiltrirte Auflösung des Schwefeleisens wird mit der Flüssigkeit vereinigt, welche man zu Anfang durch Auskochen der mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse erhalten hat, und worin die Oxyde des Eisens und Mangans, sowie oft Mengen von Kalk aufgelöst sind. Die Trennung derselben von einan-



der, sowie ihre Bestimmung wird nach einer der in den betreffenden Artikeln angegebenen Methode bewerkstelligt.

Hat man die Tantalsäure ihrer Menge nach bestimmt, und durch qualitative Versuche die Ueberzeugung erlangt, dass man es auch wirklich mit Tantalsäure und nicht mit einer ihr ähnlichen Säure zu thun habe, so muss man sich jedenfalls noch von der Reinheit derselben überzeugen, was am besten auf die Weise geschieht, dass man dieselbe in Tantalchlorid verwandelt (s. Art. Tantalchlorid). Eine röthliche Färbung des Chlorids zeigt die Gegenwart von Spuren von Wolframchlorid an, während sich die Anwesenheit geringer Mengen von Titanchlorid und Zinnchlorid durch den flüssigen Aggregatzustand sowie durch die Eigenschaft an der Luft zu rauchen, zu erkennen giebt.

Zur Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums schmilzt man, nach Hermann<sup>1)</sup>, das Gemenge dieser Säuren mit dem sechsfachen Gewichte sauren-schwefelsauren Kalis, bis die Masse vollkommen klar fliesst und wäscht die Masse mit kochendem Wasser aus. Nachdem die hierbei ungelöst bleibenden Sulfate bei gewöhnlicher Zimmertemperatur getrocknet sind, kocht man dieselben mit dem 12fachen Gewichte des angewandten Säuregemenges einer Natronlauge, welche 10 Proc. Natronhydrat enthält, wobei darauf zu achten ist, dass keine Klumpen bleiben. Hierauf setzt man zu der Flüssigkeit Wasser und erhitzt wieder zum Kochen. Bei dieser Operation lösen sich die Säuren des Niobiums vollständig auf, während die Tantalsäure grösstentheils als weisses Pulver zurückbleibt, welches auf einem Filter gut mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Das Filter muss nachher verbrannt werden, da sich das Tantalsäurehydrat nicht gut davon ablöst. Zur Entfernung der Bestandtheile der Filterasche schmilzt man die Tantalsäure mit doppelt-schwefelsaurem Kali, dem etwas Fluornatrium zugesetzt ist, wäscht das Sulfat gut aus und verjagt die Schwefelsäure durch Glühen. Um auch die in dem ersten Filtrate neben den Säuren des Niobiums noch aufgelöste Tantalsäure abzuschcheiden, fällt man die gelösten Säuren durch Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak, schmilzt den Niederschlag wieder mit doppelt-schwefelsaurem Kali und behandelt die Sulfate aufs Neue mit Natronlauge von der angegebenen Stärke und in demselben Verhältnisse. Gewöhnlich muss diese Operation drei- bis viermal wiederholt werden, ehe sich die Natronsalze der Niobsäuren klar auflösen. Bisweilen ist es vortheilhaft, bei den letzten Behandlungen die Natronlauge, bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen auf einen Gehalt von  $\frac{1}{15}$  bis  $\frac{1}{20}$  Natronhydrat zu verdünnen (Hermann): Dass Oesten<sup>2)</sup> diese Methode als nicht geeignet zur Trennung fand, hat, nach Hermann, seinen Grund darin, dass Oesten eine concentrirte Natronlauge anwandte, welche allerdings andere Resultate liefert.

Nach H. Rose<sup>3)</sup> lässt sich die Trennung der Tantalsäure von der Niobsäure auch auf folgende Weise bewerkstelligen. Man erhitzt die sauren Natronsalze beider mit Natronhydrat und viel Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde lang zum Kochen, giesst die Flüssigkeit ab, behandelt den Rückstand mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlsaurem Natron und

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 65; das. Bd. LXXIII, S. 503 u. Bd. LXXV, S. 63; Chem. Centralbl. f. 1856, S. 738. — <sup>2)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. C, S. 340; Chem. Centralbl. f. 1857, S. 400. — <sup>3)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CXIII, S. 301; Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. I, S. 70.

wiederholt dies so oft, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Das ungelöst gebliebene tantalsaure Natron wird hierauf mit doppelt-schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzen und auf diese Weise die Tantalsäure von Natron befreit. Die sämmtlichen von der Tantalsäure getrennten Flüssigkeiten werden mit Schwefelsäure übersättigt und zum Kochen erhitzt, wobei die Niobsäure niederfällt.

Um die Tantalsäure von denjenigen Basen zu trennen, mit welchen sie in der Natur gewöhnlich gemeinschaftlich auftritt, ist es in allen Fällen, wenn die Verbindung nicht etwa durch Schwefelsäure zersetzt werden kann, am besten, dieselbe auf die vorhin beschriebene Weise mit doppelt-schwefelsaurem Kali zusammen zu schmelzen. Die in den Tantaliten und Ytrotantaliten gewöhnlich enthaltenen Basen sind Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk, Yttererde, Uranoxyd, Magnesia, sowie geringe Mengen von Zinnoxid. Die mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzene Masse wird mit einer grossen Menge Wasser ausgekocht, damit jedenfalls sämmtlicher vorhandener schwefelsaurer Kalk mit in Auflösung geht. Das die ungelöst zurückbleibende Tantalsäure verunreinigende Eisenoxyd sowie etwas Zinnoxid und Wolframsäure werden auf oben angegebene Weise entfernt. Jedenfalls enthält alsdann die wässerige Auflösung keine Spur von Tantalsäure, sondern die ganze Menge ist ungelöst geblieben. Etwa vorhandene Spuren von Kupfer entfernt man aus der wässerigen Auflösung durch Schwefelwasserstoff, oxydirt das Eisenoxydul zu Eisenoxyd, übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak und filtrirt den entstandenen Niederschlag möglichst bei Luftabschluss. Das Filtrat enthält alsdann den Kalk, die Magnesia, sowie das Manganoxydul, welche nach den bekannten Methoden von einander getrennt werden. Der Niederschlag, welcher Yttererde, Uranoxyd, Eisenoxyd nebst Spuren von Manganoxydul enthält, wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, worauf man aus dieser Lösung durch einen Ueberschuss von kohlsaurem Baryt in der Kälte Eisenoxyd und Uranoxyd ausscheidet. Dieser Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Trennung des Eisenoxydes vom Uranoxyd nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure durch kohlsaures Ammoniumoxyd bewerkstelligt. — Aus dem Filtrate schlägt man, nach Entfernung des Baryts, die Yttererde durch Kochen mit Kalihydrat nieder, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf und trennt die geringe Menge des Manganoxyduls von der Yttererde durch Chlorgas (s. Art. Mangan, Bestimmung und Trennung, Bd. V, S. 93).

Ist die Tantalsäureverbindung durch Schwefelsäure zersetzbar, so übergiesst man dieselbe im feingepulverten Zustande in einer nicht allzu kleinen Platinschale mit der etwas verdünnten Säure, erhitzt zuerst bei gelinder Hitze, etwa im Wasserbade, und hierauf bei gesteigerter Temperatur bis zur Verflüchtigung eines Theiles der Schwefelsäure. Nach dem Erkalten kocht man die zersetzte Masse mit vielem Wasser aus, filtrirt die im reinen Zustande ausgeschiedene oder höchstens mit etwas Zinnoxid verunreinigte Tantalsäure ab, und bestimmt in dem Filtrate die übrigen Basen. Um die Tantalsäure vollständig von anhaftender Schwefelsäure zu befreien, thut man bei dem Glühen ein Stückchen kohlsaures Ammoniumoxyd in den Platintiegel.

Die Trennung der Tantalsäure von der Titansäure ist mit Schwie-

igkeiten verknüpft. Ist die Verbindung durch Schwefelsäure zersetzbar, so erhitzt man dieselbe im feingepulverten Zustande mit der Säure in einer Platinschale bis zur beginnenden Verflüchtigung der Schwefelsäure, übergiesst die Masse mit einer grossen Menge kalten Wassers und lässt das Ganze längere Zeit ruhig stehen. Hierbei scheidet sich die schwefelsaure Tantalsäure aus, während die Titansäure aufgelöst bleibt. Die Trennung ist indessen nicht vollständig. — Wird die Verbindung nicht durch Schwefelsäure zersetzt, so schmilzt man dieselbe mit doppelt-schwefelsaurem Kali und behandelt die erkaltete Masse mit einer grossen Menge kalten Wassers. Hierbei wird vorzugsweise die Titansäure aufgelöst, besonders wenn man das Wasser mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, während die schwefelsäurehaltige Tantalsäure ungelöst bleibt und nach dem Filtriren mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Die Titansäure schlägt sich beim Kochen des Filtrates nieder. Die so erhaltene Tantalsäure enthält jedoch stets etwas Titansäure. — In derselben Weise trennt man auch die Tantalsäure von der Zirkonerde. Die in der Natur vorkommenden Verbindungen beider lassen sich durch einfaches Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure trennen. Bei Behandlung der erkalteten Masse mit vielem Wasser löst sich die schwefelsaure Zirkonerde auf, während die Tantalsäure ungelöst zurückbleibt.

Die Trennung der Tantalsäure von den Alkalien wird, wenn das Salz in Wasser löslich ist, durch Schwefelsäure bewirkt. Zu dem Zwecke versetzt man die Auflösung des Salzes mit Schwefelsäure und erhitzt das Ganze in einer Platinschale zum Sieden, wobei sich die Tantalsäure vollständig abscheidet, die nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen mit etwas kohlen-saurem Ammoniumoxyd geglüht und gewogen wird. In dem Filtrate bestimmt man die Menge des Alkalis. — Eine andere Methode besteht darin, dass man die Auflösung des tantal-sauren Alkalis mit einer Lösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, wodurch tantal-saures Quecksilberoxydul als gelblich weisser Niederschlag ausgeschieden wird, der nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen stark geglühte Rückstand ist reine Tantalsäure. Der nach dem Verdampfen des Filtrates bleibende Rückstand wird mit Schwefelsäure vorsichtig abgedampft und zuletzt stark geglüht; das resultirende Gemenge von neutralem und saurem schwefelsauren Alkali wird durch Glühen mit etwas kohlen-saurem Ammoniumoxyd in neutrales Salz übergeführt. So vorzüglich auch diese Methode auf der einen Seite ist, namentlich wenn man es mit saurem tantal-sauren Alkali zu thun hat, welches durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht und durch concentrirte Schwefelsäure nur äusserst schwierig vollständig zersetzt wird, so ist sie doch auf der andern Seite mit dem Uebelstande behaftet, dass sich die Auflösung eines neutralen tantal-sauren Alkalis bei Luftzutritt unter Abscheidung eines unlöslichen sauren Salzes sehr leicht trübt. Die nach dem Glühen resultirende Tantalsäure wird daher kaum frei von Alkali zu erhalten sein.

Ist aber das tantal-saure Alkali nicht oder nur schwierig zersetzbar durch concentrirte Schwefelsäure, was stets dann der Fall sein wird, wenn man z. B. das Salz zur Bestimmung des Wassergehaltes geglüht hat, so muss man dasselbe, um auch gleichzeitig die Menge des Alkalis bestimmen zu können, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak zersetzen. Man übergiesst das Salz zu dem Ende in einer



geräumigen Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure, die nur wenig mit Wasser verdünnt ist, und fügt vorsichtig soviel Ammoniak hinzu, dass die Säure noch stark vorwaltet. Nachdem die Masse vorsichtig, anfangs am besten im Wasserbade, abgedampft ist, erhitzt man zum Schmelzen, und erhält sie längere Zeit darin. Die erkaltete Masse wird hierauf mit Wasser ausgekocht, wobei sich die Tantalsäure abscheidet, welche nach dem Filtriren und Trocknen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniumoxyd geglüht und hierauf gewogen wird. Das Filtrat wird zur Verjagung des Ammoniaksalzes zur Trockne verdampft und geglüht, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, in einem kleinen Platintiegel zur Trockne gebracht, und das schwefelsaure Alkali, unter Zusatz von etwas festem kohlensauren Ammoniumoxyd geglüht und gewogen. — Die so erhaltene Tantalsäure muss jedoch jedenfalls noch einmal in derselben Weise mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd behandelt werden, weil in den meisten Fällen das tantalsaure Salz durch einmaliges Schmelzen nicht vollständig zersetzt wird.

Gr.

Tantalbromid<sup>1)</sup>,  $TaBr_3$ , wird auf ähnliche Weise wie die entsprechende Chlorverbindung dargestellt, indem man durch eine mit einem Gemenge von Tantalsäure und poröser Kohle gefüllte Röhre Bromdämpfe leitet. Die Verbindung ist meistens durch überschüssiges Brom, wovon dieselbe nur schwierig befreit werden kann, etwas gelblich gefärbt (H. Rose).

Gr.

Tantalchlorid,  $TaCl_3$ . Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf metallisches Tantal; bei gelindem Erwärmen aber in einem Strome von Chlorgas erglüht das Metall unter Bildung von Tantalchlorid, welches abdestillirt, während eine bisweilen beträchtliche Verunreinigung des Metalles von saurem tantalsauren Natron unzersetzt zurückbleibt.

Zur Darstellung des Tantalchlorids verfährt man, nach H. Rose und R. Weber<sup>2)</sup>, in folgender Weise. Die Tantalsäure wird mit Stärkmehl oder noch besser mit Zucker innig gemengt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, also unter Luftabschluss, so lange geglüht, bis die organische Substanz vollständig verkohlt ist. Die so erhaltene poröse kohlige Masse wird in kleine Stücke zertheilt, zum Glühen erhitzt und noch glühend in eine nicht zu enge Glasröhre eingefüllt, welche man in einem Verbrennungsofen durch starkes Kohlenfeuer zum Glühen erhitzt, während man gleichzeitig einen Strom vollkommen trockener Kohlensäure hindurchleitet. Wenn sich bei dieser Behandlung gar keine Wasserdämpfe aus dem Inhalte der Röhre mehr entwickeln, so lässt man die Röhre unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure erkalten, vertauscht alsdann den Kohlensäureapparat mit einem Chlorentwicklungsapparate, und erhitzt die Glasröhre erst dann wieder, wenn alle Kohlensäure ausgetrieben und der ganze Apparat mit dem vollkommen getrockneten Chlorgas angefüllt ist. Man erhält alsdann, wenn die angewandte Tantalsäure vollkom-

<sup>1)</sup> Bericht d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1856, S. 385 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 247. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XC, S. 456; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 246.

men frei von Wolframsäure war, ein rein gelbes Sublimat von Tantalchlorid; war dagegen die Tantalsäure wolframsäurehaltig, so zeigt das Chlorid eine rothe Farbe. Das rothe Wolframchlorid lässt sich durch gelindes Erhitzen annähernd wenigstens von dem gelben Tantalchlorid trennen, indem dasselbe etwas leichter flüchtig ist, als das letztere.

Das auf diese Weise aus reiner Tantalsäure dargestellte Tantalchlorid besitzt eine rein gelbe Farbe, ist durchaus frei von Oxychlorid, verflüchtigt sich schon bei  $144^{\circ}\text{C}$ . und schmilzt bei  $221^{\circ}\text{C}$ . zu einer gelben Flüssigkeit. Man darf das Tantalchlorid in der Glasröhre, worin man es dargestellt hat, nicht früher durch Erhitzen an eine andere Stelle zu treiben versuchen, als bis die Zersetzung der Tantalsäure vollständig beendigt ist, und demnach die Bildung von Kohlenoxydgas gänzlich aufgehört hat. Erfolgt das Erhitzen früher, so lange noch die Bildung des Chlorids stattfindet, so wird stets ein kleiner Theil des Chlorids durch das gleichzeitig auftretende Kohlenoxyd zersetzt und es bleibt ein geringer weisser Rückstand von Tantalsäure (H. Rose). — War nicht alle atmosphärische Luft vorher aus dem Apparate ausgetrieben, so tritt neben dem gelben Tantalchlorid noch ein weisses Sublimat von Oxychlorid auf, welches beim Erhitzen Säure hinterlässt (H. Rose).

Beim Uebergiessen mit Wasser zersetzt sich das Tantalchlorid unter heftigem Zischen und bedeutender Temperaturerhöhung in sich abscheidende amorphe Tantalsäure und Chlorwasserstoffsäure; der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt, findet eine langsame Zersetzung des Chlorids statt, wobei die ausgeschiedene Tantalsäure unter dem Mikroskope deutlich krystallinische Structur zeigt. Die vollständige Zersetzung des Tantalchlorids durch Erhitzen mit Wasser gelingt jedoch nicht gut. Von der ausgeschiedenen Tantalsäure geht sehr leicht ein Theil durchs Filter, und es ist schwierig, dieselbe selbst durch langes Auswaschen mit Wasser vollständig von aller Chlorwasserstoffsäure zu befreien. Setzt man jedoch dem Wasser etwas Ammoniak hinzu, so scheidet sich die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr gut in geronnenen Flocken ab und lässt sich gut filtriren und vollkommen auswaschen. — Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst, welche sich beim Kochen stark trübt und beim Erkalten zu einer weissen opalisirenden Gallerte erstarrt, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser nur Spuren von Tantalsäure aufgelöst werden; auch beim Kochen löst sich fast gar nichts auf. — Chlorwasserstoffsäure löst das Tantalchlorid in der Kälte zu einer trüben Flüssigkeit auf, welche nach längerer Zeit gelatinirt; aus dieser Gallerte löst kaltes Wasser nur Spuren von Tantalsäure auf, die sich auch beim Kochen nicht abscheiden. Von kochender Chlorwasserstoffsäure wird das Tantalchlorid nicht vollkommen aufgelöst; die Flüssigkeit gelatinirt nicht. Fügt man aber alsdann Wasser hinzu, so löst sich alles zu einer opalisirenden Flüssigkeit, welche durch Kochen nicht stärker getrübt wird. Schwefelsäure erzeugt in dieser Auflösung schon in der Kälte einen voluminösen Niederschlag (H. Rose). — Kalilauge zersetzt das Tantalchlorid nicht vollständig, indem selbst beim Erhitzen nur ein Theil desselben aufgelöst wird; kohlensaures Kali lässt es selbst beim Kochen unverändert (H. Rose). — Ammoniakgas reducirt

das Tantalchlorid, nach H. Rose, bei Rothglühhitze zu Stickstofftantal. Gr.

Tantalerze werden im Allgemeinen diejenigen Minerale genannt, welche Verbindungen der Tantalsäure darstellen. In neuerer Zeit aber wurde durch genaue Untersuchung der betreffenden Minerale und der in ihnen enthaltenen Säure gefunden, dass mehrere der früher für Tantalerze gehaltenen Minerale eine andere Säure enthalten, die Niobsäure (Ilmensäure, Diansäure), oder zwei solche verwandte Säuren zusammen. Bisweilen enthalten sie auch noch Wolframsäure und Zinnsäure. Bei dieser Verschiedenheit der quantitativ schwierig fest zu stellenden Säuren, welche mit Eisenoxydul, Manganoxydul, Yttererde u. s. w. verbunden vorkommen, ist ein allgemeiner Charakter der betreffenden Minerale für jetzt nicht zu geben. Auch über die Formeln der Tantalsäure enthaltenden Minerale herrschen verschiedene Ansichten, da selbst die der Tantalsäure nicht übereinstimmend fest steht. K.

**Tantalfluorid:**  $TaF_2$ ; von Berzelius dargestellt. Die Verbindung wird in Form einer weissen undurchsichtigen nicht krystallinischen Masse erhalten, wenn man wässrige Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst, und die Lösung zur Trockne eindampft. Das Tantalfluorid verdampft weder in höherer Temperatur, noch wird es dabei zersetzt (Berzelius); in einer Atmosphäre von Ammoniakgas giebt dasselbe jedoch allmähig alles Fluor ab. — Nach H. Rose<sup>1)</sup> verflüchtigt sich beim Erhitzen und Abdampfen einer Auflösung von Tantalsäurehydrat in Fluorwasserstoffsäure Tantalfluorid; es bleibt ein Rückstand, aus dem beim Glühen ein weisser Dampf von Tantalfluorid entweicht, während Tantalsäure zurückbleibt. Versetzt man die oben genannte Lösung mit Schwefelsäure, so kann man die Flüssigkeit sehr stark concentriren, bis sich eine Trübung zeigt; dampft man zur Trockne ab und verjagt die Schwefelsäure, so wird nicht die ganze Menge der Tantalsäure im Rückstande erhalten, sondern ein Theil des Tantals hat sich als Tantalfluorid verflüchtigt. Geglühte Tantalsäure löst sich nicht in Fluorwasserstoffsäure auf; ein Gemenge von Fluorammonium und Tantalsäure verflüchtigt sich vollständig. — Das Tantalfluorid besitzt eine grosse Neigung, sich mit Fluormetallen zu Doppelverbindungen zu vereinigen (s. d. folgd. Art.). Gr.

**Tantalfluorwasserstoff**, syn. Tantalfluorwasserstoffsäure,  $HF + TaF_2$ ?; von Berzelius dargestellt. Man erhält diese Verbindung, wenn man die Auflösung des Tantalsäurehydrats in Fluorwasserstoffsäure bei 80° C. eindampft, in Form von Krystallen, welche an der Luft verwittern und sich unter Verlust von Fluorwasserstoffsäure und Wasser in Fluortantal verwandeln. Frisch bereitet sind die Krystalle unzersetzt in Wasser löslich. Durch Vermischen der Säure mit Basen erhält man Fluortantalmetalle. — Ammonium-Tantalfluorid,  $NH_4F + TaF_2$ , entsteht, nach Berzelius, wenn man die Lösung der Tantalfluorwasserstoffsäure so lange mit Ammoniak versetzt, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt, und scheidet sich beim Abdampfen in schuppigen Kry-

<sup>1)</sup> Bericht d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1856, S. 436; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 170.



stallen aus. — Kalium-Tantalfluorid wird, nach Berzelius, erhalten, wenn man eine heisse Lösung der Tantalfluorwasserstoffsäure so lange mit Kali versetzt, bis man die Entstehung eines Niederschlages bemerkt. Beim Erkalten scheidet sich alsdann das Doppelsalz in wasserfreien Krystallschuppen aus, welche ihrer Zusammensetzung nach Mischungen oder Zusammenkrystallisierungen von  $(\text{KF} + \text{TaF}_2) + (\text{KF} + 2\text{TaF}_2)$  sind. Dieses Doppelsalz löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser und wird durch kochendes Wasser zerlegt. Es kann unzersetzt bis zur Weissglühhitze erhitzt und ohne Zersetzung zu erweichen mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden; beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat findet eine Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure statt (Berzelius). Man benutzt dasselbe zur Darstellung von metallischem Tantal. — Calcium-Tantalfluorid wird durch Auflösen von Kalk in Tantalfluorwasserstoffsäure erhalten; es verliert beim Abdampfen Fluorwasserstoffsäure (Berzelius). — Magnesium-Tantalfluorid entsteht und verhält sich wie das Vorige, — Natrium-Tantalfluorid,  $\text{NaF} + \text{TaF}_2$  (H. Rose), wird wie das Kaliumdoppelsalz erhalten; es bildet undeutliche in Wasser leicht lösliche Krystalle (Berzelius). Gr.

Tantalige Säure, syn. Tantaloxyd:  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  (H. Rose). Diese Verbindung bildet sich, nach Berzelius, durch Glühen von Tantalsäure in einem Kohlentiegel im heftigsten Gebläsefeuer, wobei sich nur oberflächlich etwas metallisches Tantal erzeugt. Sie ist eine poröse dunkelgraue Masse und härter als Glas. Gr.

Tantaline hatte Pfaff<sup>1)</sup> einen, wie er glaubte, neuen Bestandtheil des Endialyt genannt, welcher der Tantalsäure ähnlich sein sollte; bei weiterer Untersuchung sich ihm aber als unreine Kieselerde erwies.

Tantalit, prismatisches Tantalerz, Columbit, z. Thl. Columbeisen, z. Thl. Schwertantalerz, Harttantalerz, Siderotantal, Kassiterotantal, Kimito-, Tamela-, Finbo-, Broddbo-Tantalit, Skogbölit, Ixiolith, *Tantale oxidé ferro-manganesifère*.  $\text{FeO} \cdot \text{TaO}_3$  oder  $\text{FeO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_3$  nach früheren Ansichten,  $\text{FeO} \cdot 2\text{TaO}_3$  nach neueren. Von den vielen Analysen geben wir in nachstehender Tabelle als Beispiel die Analysen der Tantalite<sup>2)</sup> von Chanteloub bei Limoges, von Torro by Kirschspiel Tamela, Skogböle Kirschspiel Kimito, Björnbada in Finnland, Broddbo und Finbo bei Fahlun in Schweden von Damour<sup>3)</sup>, Jenzsch<sup>4)</sup>, Chandler<sup>5)</sup>, Nordenskjöld<sup>6)</sup>, Jacobson, Brooks, Weber, Wornum<sup>7)</sup>, Klaproth<sup>8)</sup>, Berzelius<sup>9)</sup> und Hermann<sup>10)</sup>.

<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXVIII, S. 97; Bd. XXIX, S. 383. — <sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung findet sich in Rammelsberg's Handb. d. Mineralogie S. 390. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XXV, p. 670; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 451. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 104. — <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. LXIII, S. 317, u. Bd. CIV, S. 85. — <sup>6)</sup> Ebendas. Bd. CI, S. 630, u. Bd. CVII, S. 374. — <sup>7)</sup> Ebendas. Bd. LXIII, S. 317 u. Bd. CIV, S. 85. — <sup>8)</sup> Dessen Beiträge Bd. V, S. I. — <sup>9)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XVI, S. 259 u. 447; Bd. XXXI, S. 374; Pogg. Annal. Bd. IV, S. 21; Afh. i Fis. Del IV, Side 462. — <sup>10)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 205.

Tantalite von								
	Chanteloub				Torro by in Tammela			
	nach Damour	nach Jenzsch		nach Chandler	nach Norden-skjöld.	nach Jacobson	nach Brooks	nach Weber
Tantalsäure .	83,0	83,5	79,0	79,9	83,5	84,1	84,7	83,9
Zinnsäure . .	1,2	1,0	2,3	1,5	Spur	0,3	0,5	0,6
Eisenoxydul .	14,6	14,5	13,6	14,1	13,7	14,6	14,2	13,8
Manganoxydul . . .	Spur	Spur	Spur	1,8	1,1	0,9	1,8	0,7
Zirkonerde .	—	1,5	5,7	1,3	—	0,07*	—	—
Kieselsäure .	0,4	—	—	—	—	1,81**	0,04**	0,1**
*) Kalk.                      **) Kupferoxyd.								

Tantalite von						
	Skogböle in Kimito					Björtbada
	nach Klaproth	nach Berzelius		nach Hermann	nach Norden-skjöld.	nach Norden-skjöld.
Tantalsäure .	88,0	83,2	85,8	84,1	84,4	83,8
Zinnsäure . .	—	0,6	0,8	0,7	1,2	1,8
Eisenoxydul .	10,0	7,2	12,9	3,3	13,4	13,4
Manganoxydul	2,0	7,4	1,6	1,3	0,9	1,6
Zirkonerde .	—	—	0,5*	10,1†	0,1*	—
Kieselsäure .	—	—	0,7	—	0,1**	—
*) Kalk.                      **) Kupferoxyd.                      †) Eisenoxyd.						

Tantalite von							
	Skogböle in Kimito			Broddbo		Finbo	
	nach Wornum	nach Weber		nach Berzelius		nach Berzelius	
Tantalsäure .	77,8	75,7	76,8	66,6	68,2	66,34	66,99
Zinnsäure . .	6,8	9,6	9,1	8,0	8,2	8,40	16,75
Eisenoxydul .	8,4	9,8	9,5	9,5	8,6	10,50	6,89
Manganoxydul	4,9	,3	4,2	9,1	6,4	5,90	7,16
Kalk . . . .	0,5	—	0,4	—	1,1	1,50	2,40
Kupferoxyd .	0,2	—	0,1	5,7*	6,1*	6,12*	—
*) Wolframsäure.							

Die Krystalle des Tantalit sind orthorhombische, vorherrschend prismatische mit den Quer- und Längsflächen, an den Enden mit verschiedenen Pyramiden, Domen und der Basisfläche, und stellen verschiedene Combinationen dar. Nach der von Nordenskjöld aufgestellten und an den

Krystallen combinirten Grundgestalt einer orthorhombischen Pyramide P mit den Endkantenwinkeln  $126^{\circ}0'$  und  $112^{\circ}30'$ , und den Seitenkantenwinkeln  $91^{\circ}42'$ , hat das orthorhombische Prisma  $\propto P^{3/4}$  die Kantenwinkel  $57^{\circ}6'$  und  $122^{\circ}54'$ . Die Spaltungsflächen sind sehr unvollkommen und werden parallel den Längs- Quer- und Basisflächen angegeben. Der Bruch ist muschlig bis uneben. Ausser krystallisirt findet sich der Tantalit auch derb und eingesprengt in unbestimmt eckigen Gestalten, welche unausgebildete Krystalle sind. Er ist eisen-schwarz, undurchsichtig, unvollkommen metallisch glänzend, mehr oder weniger in Demant- oder Wachsglanz geneigt, hat braunes Strichpulver, Härte = 6,0 bis 6,5 und das specif. Gewicht = 7,0 bis 8,0. Der Wechsel des specifischen Gewichts scheint mit dem Gehalt an Zinnsäure zusammen zu gehen, indem die zinnreicheren die leichteren sind, weshalb auch Hausmann<sup>1)</sup> den zinnreicheren als Kassiterotantal von dem zinnarmen dem Siderotantal trennte. Nach den Fundorten wurden jene Finbo- und Broddbotantalit, diese Kimito- und Tamelatantalit genannt, während Nordenskjöld den Ixiolith und Skogbölit unterscheidet, von denen der erstere der zinnreichere ist. Vor dem Löthrohre ist der Tantalit unschmelzbar und unveränderlich, mit Borax und Phosphorsalz wird der Ixiolith leicht gelöst und giebt die Reactionen auf Eisen und Mangan. Erhitzt man das erkaltete gesättigte Boraxglas abermals rasch, so wird es unklar und milchig, reducirt man den Ixiolith mit Soda auf Kohle, so erhält man reichliche Flittern von Zinn; der Skogbölit verhält sich ebenso, ausgenommen, dass er nur ganz unbedeutende Reactionen auf Zinn und Mangan giebt. Von Säuren wird der Tantalit wenig oder nicht angegriffen. K.

Tantaljodid ist noch nicht dargestellt; Rose konnte es nicht nach den gewöhnlichen Methoden erhalten.

Tantalnitrid, syn. Stickstofftantal (s. unter Stickstoffmetalle Bd. VIII, S. 303).

Tantaloxyd, syn. Tantalige Säure.

Tantalsäure, syn. Tantalerde, *Acide tantalique*, *Oxyde de Tantale*. Zusammensetzung:  $TaO_2$  (H. Rose); (früher  $Ta_2O_3$  s. Bd. II, 1, S. 504). Die Tantalsäure findet sich fertig gebildet in der Natur in einer Reihe von Mineralien (s. Art. Tantal). Sie bildet sich durch directe Verbrennung des aus Kalium-Tantalfluorid dargestellten metallischen Tantals an der Luft; in Verbindung mit Alkalien wird dieselbe erhalten durch Schmelzen des fein gepulverten Tantalits mit Kalihydrat, oder mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali mit Borax, sowie endlich durch Schmelzen mit doppelt-schwefelsaurem Kali und durch Zersetzung des Tantalchlorids mittelst Wasser.

Zur Darstellung der Tantalsäure eignet sich die von Berzelius zuerst eingeschlagene Methode am besten. Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Thl. sehr fein gepulvertem und am besten geschlämmtem Tantalit mit 6 bis 8 Thln. saurem schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel, bis der ganze Inhalt des letzteren klar fließt und man keine ungelösten Theile mehr auf dem Boden bemerkt. Nach dem Erkalten wird

<sup>1)</sup> Dessen Handb. d. Mineral. S. 960. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CI, S. 625.



die geschmolzene Masse zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis dieses letztere kein schwefelsaures Kali, sowie schwefelsaures Eisen- und Manganoxydul mehr aufnimmt. Der ungelöst bleibende Rückstand ist dann unreine Tantalsäure, welche noch Eisenoxyd, Zinnoxid und bisweilen Wolframsäure enthält. Diese unreine Säure übergiesst man nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium, wodurch Zinnoxid und Wolframsäure aufgelöst und das Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden. Nach dem Auswaschen der ganzen Masse mit schwefelammoniumhaltigem Wasser löst man das der Tantalsäure noch beigemengte Schwefeleisen in Chlorwasserstoffsäure auf und süsst hierauf mit heissem Wasser aus. Nach H. Rose<sup>1)</sup> kann jedoch die so erhaltene Tantalsäure immer noch geringe Mengen von Wolframsäure und Zinnoxid enthalten. Es ist aus diesem Grunde rathsamer, die rohe Tantalsäure mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser zu behandeln, und den ungelöst bleibenden Rückstand tüchtig mit verdünntem Schwefelammonium auszuwaschen. Den geringen Gehalt der Tantalsäure an Natron entfernt man durch Schmelzen derselben mit zweifach-schwefelsaurem Kali. — Zur Befreiung der Tantalsäure von beigemengter Kieselsäure löst man das Hydrat in Fluorwasserstoffsäure, dampft mit Schwefelsäure ab und glüht, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Die Kieselsäure entweicht als Fluorsiliciumgas (Berzelius). — Das reine Tantalsäurehydrat wird durch Glühen in wasserfreie Tantalsäure übergeführt.

Die so dargestellte Tantalsäure ist ein amorphes weisses geschmack- und geruchloses Pulver, sie schmilzt und zersetzt sich in den höchsten Temperaturen nicht, wird aber, nach Wöhler, bei jedesmaligem Glühen citronengelb; sie röthet Lackmus nicht, und ist in Chlorwasserstoffsäure und den Sauerstoffsäuren unlöslich. Ebelmen<sup>2)</sup> erhielt die Tantalsäure durch Schmelzen mit phosphorsauren Salzen in Krystallen. — Nordenskjöld und Chydenius<sup>3)</sup> erhielten die Tantalsäure auf folgende Weise krystallisirt. Die auf gewöhnliche Weise dargestellte, durch Glühen mit Schwefel und kohlensaurem Natron gereinigte Tantalsäure wird mit ihrem vierfachen Gewichte geschmolzenen Phosphorsalzes gemischt und in einem Platintiegel zum Schmelzen gebracht. Behandelt man das Phosphorsalzglas mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so bildet die Masse ein steifes Gelée; setzt man alsdann unter tüchtigem Umrühren Wasser hinzu, so sondert sich ein schweres bei starker Vergrößerung krystallinisches Pulver ab, welches bisweilen mit grösseren Krystallnadeln untermischt ist. Diese Krystalle sind farblose durchsichtige rhombische Prismen. — Auch bei langsamer Zersetzung des Tantalchlorids durch die Feuchtigkeit der Luft scheidet sich, nach H. Rose<sup>4)</sup>, Tantalsäure von deutlich krystallinischer Structur aus, während beim Uebergiessen des Chlorids mit Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung amorphe Tantalsäure ausgeschieden wird.

Die geglühte Tantalsäure ist ein amorphes weisses geruch- und geschmackloses Pulver; sie schmilzt und zersetzt sich für sich in den

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. C, S. 417. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXXII, p. 330. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 207. — <sup>4)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. C, S. 417.

höchsten Temperaturen nicht, wird aber nach jedesmaligem Glühen citronengelb; sie röthet Lackmuspapier nicht, und ist in Chlorwasserstoffsäure und den Sauerstoffsäuren unlöslich. Das specifische Gewicht der Tantalsäure ist sehr verschieden je nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt war; es variirt, nach H. Rose, zwischen 7,028 und 8,257. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali erhaltene und bis zu schwacher Rothglühhitze erhitzt gewesene Tantalsäure zeigte bei deutlich krystallinischer Structur das specifische Gewicht 7,055 bis 7,065, nach kurzem Erhitzen bis zum Weissglühen bei unveränderter Structur 7,986; die aus dem Chlorid dargestellte amorphe Säure ergab 7,280, die aus dem Chlorid erhaltene krystallinische Säure 7,284. Bei mehreren Versuchen ergab die erwähnte amorphe Säure ein geringeres specif. Gewicht bis zu 7,028; durch wiederholtes Glühen nahm dieselbe krystallinische Structur an und zeigte dabei ein specif. Gewicht von 7,994; noch stärkeres Erhitzen zerstörte die krystallinische Structur und erniedrigte das specif. Gewicht auf 7,652. Wurde diese letztere nochmals mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die dabei erhaltene krystallinische Säure wieder dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, so zeigte sie nunmehr bei unveränderter krystallinischer Structur das specif. Gewicht 8,257 (H. Rose).

Die Tantalsäure wird durch eine starke galvanische Batterie zu Metall reducirt (Children); durch Glühen mit Kohle findet eine Reduction theils zu tantaliger Säure, theils zu Tantalmetall statt. In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, bleibt die Tantalsäure, nach H. Rose, weiss, während dieselbe, nach Wöhler, dabei in ein graues Oxyd verwandelt wird; in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, nimmt die Tantalsäure eine graue Farbe an; nach H. Rose bleibt die Farbe jedoch unverändert; durch Glühen mit Schwefelkohlenstoff wird dieselbe in Schwefeltantal übergeführt; in einem Strome von Ammoniakgas geglüht, färbt sich die Tantalsäure, nach H. Rose, unter Abgabe einer geringen Menge Wasser, grau. — Die Tantalsäure löst sich beim Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel vollständig auf zu einer in Wasser löslichen Masse; beim Schmelzen mit Natronhydrat dagegen wird keine klare Masse erhalten; es bleibt vielmehr ein unlöslicher Bodensatz; beim Uebergiessen der geschmolzenen Masse mit einer nicht zu grossen Menge Wasser löst sich das überschüssige Aetznatron auf, während ein weisser ungelöster Rückstand übrig bleibt. Die Auflösung enthält in diesem Falle eine Spur von Tantalsäure; übergiesst man aber die Masse nach Entfernung des Natrons mit vielem Wasser, so löst sich dieselbe zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf. Beim Schmelzen der Tantalsäure mit kohlsaurem Alkali erhält man eine Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser eine grosse Menge saures tantalsaures Alkali ungelöst hinterlässt, während ein anderer Theil in Lösung gegangen ist; durch Eindampfen der Flüssigkeit und Behandlung des Rückstandes mit Wasser wird sämmtliche Tantalsäure als saures Salz abgeschieden.

Das Tantalsäurehydrat zeigt keine ganz constante Zusammensetzung. Man erhält dasselbe durch Fällen des in Wasser gelösten tantalsauren Kalis mittelst Chlorwasserstoffsäure und Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser, oder durch Behandlung der mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mit Wasser, sowie auch durch Zersetzung des Chlorids mittelst Wasser. Es stellt eine

schneeweisse voluminöse Masse dar, welche im feuchten Zustande Lackmuspapier röthet, und mit Galläpfeltinctur eine orangegelbe Farbe annimmt. — Hermann<sup>1)</sup> erhielt durch Kochen von schwefelsaurer Tantalsäure mit Natronlauge ein Hydrat, wofür er die Formel  $3\text{H O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_3$  giebt. — H. Rose<sup>2)</sup> fand für das bei  $100^\circ\text{C}$ . getrocknete Tantalsäurehydrat, erhalten durch Zersetzung des Chlorids sowie durch Zersetzung der mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mittelst Wasser und Ammoniak, im Wesentlichen die Zusammensetzung  $2\text{H O} \cdot 3\text{TaO}_2$ . Das auf erstere Weise erhaltene Präparat zeigt bei schwachem Rothglühen lebhaft Lichtentwicklung, das andere dagegen nicht. Dieselbe Lichterscheinung zeigt auch das durch Zersetzung des tantalsauren Natrons mittelst schwefliger Säure dargestellte, nach dem Trocknen schwach gelbliche Hydrat.

Die Tantalsäure verbindet sich mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w.; ob dies jedoch wirkliche chemische Verbindungen und nicht vielmehr bloss mechanische Gemenge oder einfache Auflösungen sind, muss bis jetzt noch unentschieden bleiben.

Gr.

**Tantalsaure Salze.** Die Tantalsäure gehört zu den schwächeren Säuren; sie ist vorzugsweise geneigt mit Basen saure Salze von sehr mannigfaltiger Zusammensetzung zu bilden. Diese Salze werden theils durch doppelte Zersetzung auf nassem Wege, theils auf dem Wege der Schmelzung erhalten. Rose hält die Salze  $\text{RO} \cdot 2\text{TaO}_2$  für neutrale.

Die Lösungen der tantalsauren Alkalien werden weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium verändert. Leitet man Schwefelwasserstoff über rothglühendes tantalsaures Natron, so bleibt dasselbe weiss, das Natron verwandelt sich jedoch hierbei in Schwefelnatrium und lässt sich durch Wasser von der unzersetzt gebliebenen Tantalsäure trennen. Saures tantalsaures Natron erleidet auf diese Weise keine Zersetzung. Stärkere Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus den Lösungen der tantalsauren Salze Tantalsäurehydrat in Form eines weissen Niederschlages ab. — Leitet man durch die Auflösung eines tantalsauren Alkalis einen Strom von Kohlensäure, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von saurem tantalsauren Alkali aus; auf diese Weise wird alle Tantalsäure aus der Lösung entfernt. Durch Kochen mit Kalihydrat löst sich das ausgeschiedene Salz grösstentheils, aber nicht vollständig auf. Auch durch Kochen mit Lösungen von kohlen-saurem Kali oder Natron löst sich ein grosser Theil des Niederschlages auf; in Ammoniak aber ist er ganz unlöslich.

Natronlauge erzeugt in der Auflösung des tantalsauren Natrons einen Niederschlag, da das Salz in Natronlauge selbst unlöslich ist.

Chlorammonium fällt in kurzer Zeit alle Tantalsäure aus den Lösungen der Alkalisalze; der Niederschlag enthält etwas Ammoniak und fixes Alkali. Er löst sich auf Zusatz von kohlen-saurem Alkali, fällt aber nach längerem Stehen von selbst wieder, wenn eine hinreichende Menge von Chlorammonium zugegen war. Enthält die Auflösung des tantalsauren Alkalis so viel kohlen-saures Alkali, dass kohlen-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 193. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. C, S. 417 u. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 400.



saures Natron in der verdünnten Lösung keine Fällung bewirken kann, so erzeugt Chlorammonium erst nach langem Kochen oder langem Stehenlassen eine Fällung. — Schwefelsaures Ammoniumoxyd verhält sich wie Chlorammonium. — Chlorbarium, Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia erzeugen im Ueberschusse zu den Auflösungen der tantalsauren Alkalien gesetzt weisse Niederschläge von tantalsauren Erdalkalien. — Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen weissen Niederschlag von tantalsaurem Silberoxyd; basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen gelblichweissen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen schwärzt. — Gelbes Blutlaugensalz bringt in den schwach angesäuerten Auflösungen der tantalsauren Alkalien einen gelben Niederschlag, rothes Blutlaugensalz einen weissen Niederschlag hervor. — Galläpfeltinctur erzeugt in den mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der tantalsauren Alkalien eine lichtgelbe Fällung. — Phosphorsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure bringen in den Lösungen der tantalsauren Alkalien Niederschläge hervor; der mit Oxalsäure entstandene Niederschlag löst sich beim Kochen mit einem Ueberschusse des Fällungsmittel auf. — Tantalsaures Alkali, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, giebt mit metallischem Zink keine blaue Färbung; auch nach Zusatz von Schwefelsäure entsteht keine oder nur eine sehr undeutliche blaue Färbung; dagegen wird eine schöne blaue Farbe erhalten, wenn man zu einer Auflösung von Tantalechlorid in concentrirter Schwefelsäure Wasser und metallisches Zink hinzufügt.

Vor dem Löthrohre bleibt die Tantsäure ganz unverändert; in Phosphorsalz löst sie sich in reichlicher Menge zu einem klaren farblosen Glase auf; ein Zusatz von Eisenvitriol färbt die Perle in der inneren Flamme nicht blutroth. Mit Borax giebt die Tantsäure in geringer Menge ein klares und farbloses Glas; in grosser Menge zugesetzt wird das Glas unklar. Mit Soda und Kohle zusammengeschmolzen, liefert die Tantsäure keine Perle und erleidet keine Reduction.

**Tantalsaures Ammoniumoxyd.** Die bis jetzt bekannten Verbindungen von Tantsäure und Ammoniumoxyd sind, nach H. Rose, nur saure Salze, und entstehen nicht durch unmittelbare Behandlung der Säure mit Ammoniakflüssigkeit. Zur Darstellung derselben versetzt man die Auflösungen der tantalsauren Alkalien mit der Lösung eines Ammoniaksalzes. Versetzt man tantalsaures Natron mit Chlorammonium, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung:  $\text{NH}_4\text{O} \cdot 9\text{TaO}_2 + 6\text{HO}$ ; durch Fällen einer Lösung von Chlorammonium mit tantalsaurem Kali erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung:  $\text{KO} \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot 10\text{TaO}_2 + 4\text{HO}$  (H. Rose).

**Tantalsaurer Baryt.** Der durch doppelte Zersetzung der Lösungen von tantalsaurem Natron und Chlorbarium entstehende Niederschlag zeigt die Zusammensetzung:  $2\text{BaO} \cdot 3\text{TaO}_2 + 3\text{HO}$ , wahrscheinlich ist das Salz in ganz reinem Zustande nach der Formel  $\text{BaO} \cdot 2\text{TaO}_2$  zusammengesetzt (H. Rose).

**Tantalsaures Kali.** Genauere Untersuchungen über die mannigfaltigen Verbindungen zwischen Kali und Tantsäure verdanken wir H. Rose<sup>1)</sup> und Hermann<sup>2)</sup>. Die Tantsäure löst sich, nach

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. C, S. 551; Chem. Centralbl. 1857, S. 319.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 193.

H. Rose, beim Schmelzen mit Kalihydrat zu einer klaren Flüssigkeit auf; die erkaltete Masse löst sich vollständig in Wasser auf. Die Darstellung des reinen Salzes wird indessen durch den Umstand erschwert, dass sich das tantalsaure Kali in allen Verhältnissen in Kalihydrat auflöst und nicht durch Krystallisation aus dieser Lösung abgeschieden werden kann. Entfernt man den Ueberschuss des Kalis durch Alkohol, so erhält man das neutrale Salz  $\text{KO} \cdot 2 \text{TaO}_2$  gemengt mit kohlensaurem Kali. Das möglichst von überschüssigem Kali befreite Salz ist nun grösstentheils in Wasser unlöslich, und was sich auflöst, wird bei längerem Kochen der Lösung niedergeschlagen; dieser Niederschlag entspricht dann seiner Zusammensetzung nach der Formel:  $\text{KO} \cdot 6 \text{TaO}_2 + 5 \text{HO}$ . Ganz dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man die Verbindung  $\text{KO} \cdot 2 \text{TaO}_2$  wiederholt mit Chlorammonium mengt und glüht, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Das hierbei entstandene Chlorkalium wird durch Wasser ausgewaschen (H. Rose). — Schmilzt man Tantalsäure mit kohlensaurem Kali zusammen, so wird die Kohlensäure ausgetrieben. Bei wiederholten Versuchen entsprach die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure der Bildung einer Verbindung  $5 \text{KO} \cdot 4 \text{TaO}_2$ . Schmilzt man grössere Mengen von Tantalsäure mit kohlensaurem Kali, so bleibt bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser der grösste Theil der Tantalsäure als unlösliches saures Salz zurück. In der Lösung befindet sich neben tantalsaurem Kali eine grosse Menge kohlensaures Salz; dampft man dieselbe ein, so erhält man ein Krystallgemenge von beiden Salzen. Das darin enthaltene tantalsaure Kali könnte möglicherweise ein basisches Salz von der Zusammensetzung  $2 \text{KO} \cdot \text{TaO}_2$  sein. Das bei der Behandlung mit Wasser ungelöst gebliebene Salz zeigt die Zusammensetzung:  $\text{KO} \cdot 4 \text{TaO}_2$ . Bei längerem Kochen des letzteren mit Wasser geht es in die Verbindung:  $2 \text{KO} \cdot 9 \text{TaO}_2$  und zuletzt in die Verbindung:  $\text{KO} \cdot 5 \text{TaO}_2$  über. Eine der letzteren ähnliche Verbindung resultirt, wenn man durch die Lösung des Salzes  $\text{KO} \cdot 2 \text{TaO}_2$  einen Strom von Kohlensäure leitet (H. Rose). Weicht man die durch Schmelzen von Tantalsäure mit kohlensaurem Kali erhaltene Masse mit Wasser auf, filtrirt vom Ungelösten ab, und leitet durch das Filtrat, bevor es anfängt sich zu trüben, Kohlensäure, so scheidet sich das Salz:  $\text{KO} \cdot 4 \text{TaO}_2 + 3 \text{HO}$  aus. Dieses verliert durch anhaltendes Auswaschen Kali und geht in das Salz:  $2 \text{KO} \cdot 9 \text{TaO}_2$  über (H. Rose). — Nach Hermann erhält man durch Schmelzen von Tantalsäure mit Kalihydrat eine in Wasser leicht lösliche Masse, deren Lösung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, aus welcher Alkohol saures tantalsaures Kali in Form eines weissen Pulvers niederschlägt, welches, bei  $19^\circ \text{C}$ . getrocknet, weisse zusammenhängende Stücke mit erdigem Bruche von der Zusammensetzung:  $3 \text{KO} \cdot 4 \text{TaO}_2 + 17 \text{HO}$ , bildet.

Tantalsaurer Kalk wird durch Wechselzersetzung einer Lösung von tantalsaurem Alkali und Chlorealcium als weisser Niederschlag erhalten.

Tantalsaure Magnesia,  $5 (\text{MgO} \cdot 2 \text{TaO}_2) + 5 \text{HO}$ , bildet sich, nach H. Rose, beim Vermischen von tantalsaurem Natron mit einem Ueberschusse von schwefelsaurer Magnesia.

Tantalsaures Natron. Natron und Tantalsäure verbinden sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einander. Die neuesten

und ausführlichsten Untersuchungen über diese Verbindungen sind von H. Rose <sup>1)</sup> und Hermann <sup>2)</sup>. — Das neutrale Salz:  $\text{NaO} \cdot 2\text{TaO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (die Bestimmung des Wassergehaltes ist nicht ganz sicher; H. Rose fand genau  $7\frac{1}{2}$  Aeq., entscheidet sich aber für die Zahl 7). Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man geglähte Tantalsäure oder auch Tantalsäurehydrat in schmelzendes Natronhydrat ein; war das Natronhydrat vorher bis zum Rothglühen erhitzt, so findet beim Eintragen der Säure eine lebhafte Feuererscheinung statt. Da das gebildete tantalsaure Natron in schmelzendem Natronhydrat vollkommen unlöslich ist, so bildet die Masse während des Schmelzens niemals eine klare Flüssigkeit. Hierauf behandelt man die geschmolzene und erkaltete Masse mit Wasser, wobei sich das überschüssige Natronhydrat auflöst, während neutrales tantalsaures Natron ungelöst zurückbleibt. Nach Entfernung der Flüssigkeit löst man das rückständige Salz in heissem Wasser, dampft das Filtrat, welches noch eine geringe Menge freies Alkali enthalten muss, nur wenig ein, worauf sich das neutrale Salz beim Erkalten in kleinen sechsseitigen Tafeln ausscheidet (H. Rose).

Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich; die Lösung reagirt alkalisch; sie wird durch Kochen weniger leicht zersetzt, als die des Kalisalzes. Das krystallisirte Salz zersetzt sich schon unter  $100^\circ\text{C}$ . in unlösliches saures tantalsaures Natron und Natronhydrat. Dampft man die Lösung des neutralen Salzes bei gelinder Wärme ab, so resultirt zuletzt eine kleisterartige Masse, welche sich nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Trocknen nicht mehr in Wasser auflöst, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{NaO} \cdot 3\text{TaO}_2$  entspricht und die bei  $100^\circ\text{C}$ . getrocknet etwas mehr als 2 Aeq. Wasser enthält. Durch Glühen des letztgenannten Salzes mit Chlorammonium und nachherigem Behandeln der Masse mit Wasser erhält man die Verbindung:  $4\text{NaO} \cdot 9\text{TaO}_2$ . Vermischt man die Lösung des neutralen Salzes mit ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich eine Verbindung:  $2\text{NaO} \cdot 5\text{TaO}_2$ , ab. Lässt man auf diese Verbindung lange Zeit kaltes Wasser einwirken, so scheidet sich ein aus reiner Tantalsäure bestehender Niederschlag ab; behandelt man das Aufgelöste mit noch mehr Wasser, so scheidet sich alle Tantalsäure in der Verbindung  $2\text{NaO} \cdot 5\text{TaO}_2$  ab, so dass die Lösung alsdann nur noch Natron enthält. In ähnlicher Weise wie Wasser verhalten sich alle schwachen Säuren gegen die Lösung des neutralen Salzes. Kohlensäure fällt aus der Lösung desselben die Verbindung:  $\text{NaO} \cdot 9\text{TaO}_2$ , Schwefelwasserstoffgas einen Niederschlag von der Zusammensetzung:  $\text{NaO} \cdot 12\text{TaO}_2$ ; schweflige Säure erzeugt einen Niederschlag von Tantalsäurehydrat; Schwefelsäure schlägt aus der Lösung schwefelsaure Tantalsäure nieder; es können indessen auch lösliche Verbindungen entstehen; Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure entziehen der Lösung des neutralen Salzes alle Tantalsäure und bilden mit der letzteren lösliche Verbindungen (H. Rose). — Durch Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit kohlensaurem Natron erhält man eine geschmolzene Masse, aus welcher Wasser kohlensaures Natron auflöst; tantalsaures Natron bleibt ungelöst zurück und liefert bei Behandlung mit heissem Wasser eine unlösliche Verbindung:  $2\text{NaO} \cdot 5\text{TaO}_2$ . Aus dem

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CI, S. 11; Chem. Centralbl. 1857, S. 473. —

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 193.



Waschwasser scheidet sich beim Abdampfen eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung in weissen Krusten ab. Dieses Salz geht durch langes Auswaschen allmählig in die Verbindung:  $2\text{NaO} \cdot 9\text{TaO}_2$  über. Beim Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit kohlensaurem Natron wird bei der Hitze eines Kohlenfeuers so viel Kohlensäure ausgetrieben, als der Bildung einer Verbindung:  $\text{NaO} \cdot \text{TaO}_2$  entspricht; bei länger fortgesetztem Schmelzen entstehen immer basischere Verbindungen:  $3\text{NaO} \cdot 2\text{TaO}_2$ ,  $15\text{NaO} \cdot 8\text{TaO}_2$ , welche sich also mehr und mehr der Zusammensetzung  $2\text{NaO} \cdot \text{TaO}_2$  nähern (H. Rose).

Nach Hermann erhält man durch Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit Natronhydrat eine Masse, welche sich in kochendem Wasser löst und aus der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen auskrystallisirt. Diese Krystalle zeigen die Zusammensetzung:  $\text{NaO} \cdot \text{TaO}_2$  mit 5, 6 oder 7 Aeq. Wasser; bisweilen entstehen jedoch auch Salze mit grösserem Säuregehalt, wie  $7\text{NaO} \cdot 8\text{TaO}_2 + 36\text{HO}$  oder  $2\text{NaO} \cdot 3\text{TaO}_2 + 15\text{HO}$ . Diese Salze lösen sich leicht in siedendem Wasser und krystallisiren beim Erkalten aus; um indessen Krystalle des neutralen Salzes zu erhalten, muss die Lösung viel überschüssiges Natron enthalten. Beim Erhitzen verlieren diese Salze ihr Krystallwasser ohne zu schmelzen; nach dem Glühen sind dieselben in Wasser unlöslich (Hermann).

Nach Oesten bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung:  $\text{NaO} \cdot 16\text{TaO}_2$ , wenn man die beim Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit saurem-schwefelsaurem Kali erhaltene Masse zuerst mit Wasser auswäscht, den Rückstand mit einer Lösung von Natronhydrat behandelt und den hierbei bleibenden Rückstand mit heissem Wasser übergiesst. Hierbei löst sich viel tantalsaures Natron auf und es bleibt ein unlöslicher Rückstand von obiger Zusammensetzung.

Tantalsaures Quecksilberoxydul,  $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{TaO}_2 + \text{HO}$ , entsteht, nach H. Rose, durch doppelte Zersetzung der Lösungen eines Quecksilberoxydulsalzes und des tantalsauren Natrons. Es bildet einen voluminösen grünlich gelben Niederschlag und wird beim Trocknen kastanienbraun. Mit Quecksilberchlorid entsteht nie eine Fällung.

Tantalsaures Silberoxyd,  $\text{AgO} \cdot 2\text{TaO}_2$ . Das von H. Rose durch doppelte Zersetzung dargestellte Salz ist weiss, im lufttrockenen Zustande gelblich; bei stärkerem Trocknen geht die Farbe in gelb und bei  $100^\circ\text{C}$ . in schwarz über. Der Wassergehalt ist nicht bestimmt. Durch Glühen verliert die Verbindung ihren Wassergehalt ohne aber eine weitere Zersetzung zu erleiden. Das tantalsaure Silberoxyd löst sich vollständig in Ammoniak. Gr.

Tantalsulfid <sup>1)</sup>, syn. Schwefeltantal. Das Tantalsulfid bildet sich beim Erhitzen von metallischem Tantal in Schwefeldampf; das Metall entzündet sich hierbei und verbrennt mit grosser Lebhaftigkeit; ferner bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf weissglühende Tantalsäure, sowie auch durch Zersetzung des Tantalchlorids mittelst Schwefelwasserstoff.

Zur Darstellung des Tantalsulfids leitet man über die in einem Porcellanrohre fast bis zum Weissglühen erhitzte Tantalsäure lange

<sup>1)</sup> Bericht d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1856, S. 599; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 54.

Zeit hindurch einen sehr langsamen Strom von Schwefelkohlenstoffdampf, und lässt die am anderen Ende auftretenden Gase, Kohlensäure und unzersetzten Schwefelkohlenstoffdampf in Wasser treten. Der Apparat wird erst nach dem Erkalten auseinander genommen. Das auf diese Weise dargestellte Schwefeltantal bildet eine schwarzgraue Masse, welche beim Reiben im Achatmörser lebhaften Metallglanz und eine messinggelbe Farbe annimmt. Es ist ein guter Leiter der Elektrizität (H. Rose). — Von Chlorgas wird dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, in höherer Temperatur aber in Tantalchlorid und Chlorschwefel verwandelt, nach deren Verflüchtigung eine geringe Menge eines schwarzen wolligen Rückstandes bleibt, welcher auch in noch höherer Temperatur nicht von Chlor angegriffen wird, und der Hauptsache nach Schwefeltantal von grosser Dichtigkeit ist. Diese Verbindung enthält weniger Schwefel als die der Tantalsäure proportionale Schwefelungsstufe verlangt; wahrscheinlich bildet sich bei der zur Bereitung erforderlichen hohen Temperatur  $Ta_2S_3$ ; diese Verbindung nimmt beim Erkalten im Schwefelkohlenstoffdampf wieder etwas Schwefel auf. In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, verliert die Verbindung etwas Schwefel, behält aber die Eigenschaft bei, im Achatmörser gerieben eine messinggelbe Farbe anzunehmen (H. Rose). — Glüht man Tantalsäure in einer Kugelhöhre von Glas in einem Strome von Schwefelkohlenstoffdampf, so resultirt ein Schwefeltantal von geringerer Dichtigkeit, dem auch häufig noch etwas Tantalsäure beigemischt ist. Ausserdem ist aber auch die Dichtigkeit des Schwefeltantals verschieden, je nachdem die angewandte Tantalsäure aus dem Chlorid oder durch Schmelzen von Tantalit mit saurem-schwefelsauren Kali dargestellt war. Diese letzteren Arten des Schwefeltantals unterscheiden sich von dem in der Weissglühhitze dargestellten Schwefelmetall dadurch, dass sie beim Glühen im Wasserstoffstrome mehr Schwefel verlieren, beim Reiben keine messinggelbe Farbe annehmen, sondern schwarz bleiben, und besonders dadurch, dass sie schon bei gewöhnlicher Hitze von Chlorgas angegriffen werden (H. Rose).

Um Tantalsulfid durch Zersetzung von Tantalchlorid mittelst Schwefelwasserstoffs darzustellen, leitet man ein Gemenge von Dämpfen des Chlorids und Schwefelwasserstoffgas durch eine heftig glühende Röhre; bei minder starker Hitze findet leicht ein Verflüchtigen des unzersetzten Chlorids im Schwefelwasserstoffstrome statt. War das Tantalchlorid frei von Oxychlorid, so bildet sich hierbei keine Spur von Wasser. Das so erhaltene Tantalsulfid im Wesentlichen  $Ta_2S_3$  ist von rein schwarzer Farbe, nimmt beim Reiben Metallglanz und eine messinggelbe Farbe an; manchmal bilden sich sogar messinggelbe krystallinische Krusten, die dem Schwefelkies nicht unähnlich sind. Seine Dichtigkeit ist geringer als die des mittelst Schwefelkohlenstoffes bei Weissglühhitze dargestellten Präparates. Es ist, wie jenes, ein guter Leiter der Elektrizität. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Chlorgas stark angegriffen, und hinterlässt nach Verflüchtigung des Tantalchlorids und Chlorschwefels einen geringen weissen Rückstand von Tantalsäure. Die Entstehung der letzteren lässt sich nur dadurch erklären, dass die Einwirkung des Chlorids schon beginnt, bevor noch alle atmosphärische Luft entfernt ist (H. Rose). Gr.

**Tapanhoacanga**, Eisenconglomerat, ein eigenthümliches Conglomerat bei Villa rica, Itabira, Congonhas do Campo, Marianna und anderen Orten in der Provinz Minas Geraes in Brasilien, welches auf Eisenglimmer- und Thonschiefer, Itakolumit und Talk-schiefer aufliegt und aus meist eckigen verschieden grossen Bruchstücken von Eisenglanz, Eisenglimmerschiefer, Magneteisenerz und Brauneisenerz besteht, die durch ein aus gelbem, braunem oder rothem Eisenoher bestehendes thoniges Bindemittel verkittet sind. Die Menge des Cementes wechselt und ausser obigen Bruchstücken finden sich noch solche von Itakolumit, Thonschiefer, Quarzit und anderen Gesteinen untergeordnet. Dieses Conglomerat enthält oft Goldblättchen eingewachsen. K.

**Tapioca** s. **Cassava**, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 818.

**Taraxacin** s. unter **Taraxacum**.

**Taraxacum**, *T. officinale* Web., *Leontodon taraxacum* L., eine bei uns häufig vorkommende zweijährige Pflanze, welche zu den Compositen gehört. Kraut und Wurzel sind davon officinell und werden entweder einzeln oder mit einander zur Darstellung des Extracts verwendet. Das Kraut enthält, nach Sprengel, die gewöhnlichen Bestandtheile: Eiweiss, Schleim, Zucker, Gummi, Wachs, Harz, Chlorophyll, Faser und Salze. Die Wurzel enthält einen Milchsaft, welcher an der Luft gerinnt, Cautschuk absetzt und sich violettbraun färbt. John fand darin ausser dem bitteren Extractivstoff: Zucker, Gummi, Spuren von Harz, freie Pflanzensäure nebst den gewöhnlichen Salzen. Was hier Gummi genannt ist, wird theilweise Inulin sein (eine halbe Unze in einem Pfunde Wurzel, nach Watter), dessen Gegenwart im wässerigen Extract von Mehreren unbestreitbar nachgewiesen ist<sup>1)</sup>. Th. und H. Smith<sup>2)</sup> erhielten aus dem mit kaltem Wasser bereiteten und zum Syrup abgedampften Auszuge der Wurzel durch Alkohol einen Niederschlag von Eiweiss, Pectin u. s. w. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzte nach dem Abdampfen Mannitkrystalle ab. Sie sind jedoch der Meinung, dass der Mannit in der Wurzel nicht präexistire, sondern durch eine Gährung unter Einfluss des Eiweisses aus Rohrzucker, vielleicht auch aus Inulin gebildet werde. Möglicherweise steht seine Entstehung mit der Bildung von Milchsäure in Connex, welche an Kalk gebunden besonders in längere Zeit aufbewahrter *Mellago taraxaci* einen oft ziemlich bedeutenden Bodensatz bildet.

Die von fettem fruchtbaren Boden gesammelte Wurzel ist süsser als die von magerem sandigen. Ebenso schmeckt sie in der Blüthezeit im frischen Zustande süsslich bitterlich, etwas salzig, wird aber durch das Trocknen schleimig süsslich, nach der Blüthe tritt die Bitterkeit stärker hervor. Frickhinger<sup>3)</sup> hat den Unterschied der im Frühling und Herbst gesammelten Wurzeln nachgewiesen.

Der Bitterstoff der Wurzel, das sogenannte Taraxacin, und das Harz derselben sind von Pölex<sup>4)</sup> näher untersucht. Man fängt den fri-

<sup>1)</sup> Frickhinger, Buchn. Repert. Bd. XXIII, S. 45; Widemann, Ebendas. Bd. XLIII, S. 281; Overbeck, Arch. d. Pharm. Bd. XXIII, S. 240. — <sup>2)</sup> Pharmaceut. Journ. and Transact. T. VIII, p. 480. — <sup>3)</sup> Repert. f. Pharm. Bd. LXXIII, S. 45. — <sup>4)</sup> Arch. d. Pharm. Bd. XIX, S. 50.



schen Milchsaft derselben in Wasser auf, erhitzt zum Kochen und filtrirt nach dem Erkalten das entstandene Coagulum von Harz und Eiweiss ab. Das Filtrat setzt nach dem Abdampfen und weiterem Verdunsten in mässiger Wärme warzige Krystallgruppen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist rein erhalten werden. Sie schmecken angenehm bitter, etwas scharf, schmelzen leicht mit Entwicklung leicht entzündlicher nicht ammoniakalischer Dämpfe, lösen sich leicht in Aether, Weingeist und kochendem Wasser. Auch concentrirte Säuren lösen das Taraxacin ohne merkliche Veränderung desselben. Gegen die meisten anderen Reagentien verhält es sich indifferent.

Wird das obenerwähnte Gerinnsel mit kochendem Alkohol ausgezogen, so setzt das Filtrat beim freiwilligen Verdunsten das Harz in weissen blumenkoblähnlichen Krusten ab. Es schmilzt leicht, entzündet sich schwer, wird von Aether gelöst, von ätzenden Alkalien nicht, von Salpetersäure wird er wenig angegriffen, von erwärmter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst. Die scharf schmeckende alkoholische Lösung wird von Bleiessig nicht gefällt.

Kromayer<sup>1)</sup> ist die Darstellung des Taraxacins nicht gelungen. Er nennt den eingetrockneten Milchsaft *Leontodonium*. Wurde derselbe mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Thierkohle digerirt und die Kohle mit Alkohol behandelt, so blieb beim Verdunsten des Alkohols eine unkrystallisirbare Masse zurück, deren wässrige Lösung durch Bleiessig gefällt wurde, der Bleiniederschlag lieferte mit Schwefelwasserstoff zersetzt durch Verdunsten der Flüssigkeit einen fade schmeckenden Syrup.

Der bei Behandlung des *Leontodoniums* mit Wasser bleibende Rückstand gab mit Alkohol eine bitter schmeckende Lösung, die beim Verdunsten weisse geschmacklose Körner hinterliess, welche Kromayer *Taraxacerin* nennt. Er fand sie zusammengesetzt aus 74,4 Kohlenstoff, 12,6 Wasserstoff und 12,9 Sauerstoff (entsprechend der empirischen Formel  $C_8 H_8 O$ ).

Dies ist wahrscheinlich derselbe Körper, den *Polex* aus dem obenerwähnten Coagulum erhielt. Wp.

**Tarnowitzit**, **Tarnowicit**, **Tarnovicit**, wurde von Breithaupt<sup>2)</sup> ein bleihaltiger Aragonit von Tarnowitz in Oberschlesien genannt, welcher, nach Böttger<sup>3)</sup> und Kersten<sup>4)</sup>, bis 4 Proc. kohlensaures Bleioxyd enthält. Er bildet prismatische bis spiessige Krystalle und stenglige Aggregate von weisser oder grünlicher Farbe, hat das specif. Gewicht = 2,98 bis 3,01, und wird nach dem Glühen mit Schwefelwasserstoffsäure übergossen anfangs roth, dann schwarz. Die Krystalle wurden von Websky<sup>5)</sup> mit denen des Aragonit übereinstimmend gefunden. K.

**Tartarin**, das natürlich vorkommende schwefelsaure Kali, syn. *Glaserit* und *Arkanit*, s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 200.

**Tartarus**. „Tartar“ soll eine arabische Bezeichnung für Weinstein sein; das Wort Tartarus ward dann von Paracelsus vielseitig gebraucht; er bezeichnet als Tartarus die Ursache vieler Krankheiten

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. Bd. CV, S. 6. — <sup>2)</sup> Dessen Handb. d. Mineral. Bd. II, S. 252. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 500. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. XLVIII, S. 352. — <sup>5)</sup> Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. IX, S. 737.

und die Wirkung derselben, weil sie den Qualen der Hölle (Tartarus der Alten) gleichen. Später ward dann Tartarus nicht für Weinstein allein, sondern für manche daraus dargestellte Producte (s. nachstehend) und selbst für manche freiwillige Niederschläge gebraucht, so wurde das Sediment aus Harn *Tartarus urinae* genannt <sup>1)</sup>. Jetzt wird der Weinstein allein als *Tartarus* bezeichnet, und verschiedene Präparate führen dann einen damit zusammengesetzten Namen (s. die folgdn. Art.); das aus Weinstein dargestellte kohlensaure Kali wird zuweilen noch als *Sal tartari* bezeichnet. *Fe.*

*Tartarus ammoniatus* ist das Doppelsalz von Weinsäure mit Kali und Ammoniak.

*Tartarus antimonialis*, syn. Brechweinstein.

*Tartarus boraxatus*, syn. Boraxweinstein.

*Tartarus chalybeatus*, syn. Eisenweinstein  
s. Stahlkugeln Bd. VIII, S. 181.

*Tartarus emeticus*, syn. Brechweinstein.

*Tartarus ferratus* s. *ferruginosus*, syn. Stahlkugeln s. Bd. VIII, S. 181.

*Tartarus kalico-ferricus*, syn. Stahlkugeln.

*Tartarus martialis* s. *martiatus*, syn. Stahlkugeln.

*Tartarus regeneratus*, syn. essigsaures Kali.

*Tartarus solubilis*, syn. neutrales weinsaures Kali.

*Tartarus solubilis ammoniacalis*, syn. weinsaures Kali-Ammoniumoxyd.

*Tartarus stibiatus*, syn. Brechweinstein.

*Tartarus tartarisatus*, syn. neutrales weinsaures Kali.

*Tartarus vitriolatus*, syn. schwefelsaures Kali.

*Tartarus vitriolatus acidus*, syn. saures schwefelsaures Kali.

Tartersäure, syn. Weinsäure.

Tartralsäure, Tartrilsäure, Isoweinsäure. Zersetzungsproduct der Weinsäure durch Wärme. Von Fremy zuerst beobachtet und von ihm, später von Laurent und Gerhardt untersucht. Nach Fremy <sup>2)</sup> entsteht die Tartralsäure aus der Weinsäure unter Abscheidung von Wasser, und ihre Formel ist  $C_{16}H_{11}O_{23}$  oder  $3HO.C_{16}H_8O_{20}$ ; sie entsteht aus 2 At. Weinsäure,  $C_{16}H_{12}O_{24}$ , unter Abscheidung von 1 At. Wasser. Nach Laurent und Gerhardt <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Kopp, Geschichte Bd. I, S. 102; Bd. IV, S. 347. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVIII, p. 353; Ebend. [3.] T. XXXI, p. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 142; Bd. LXXVIII, S. 304. — <sup>3)</sup> Compt. rend. par. Laurent et Gerhardt 1849, p. 6 et 105; 1851, p. 182; Annal. d. Pharm. Bd. LXX, S. 354.

geht die Weinsäure durch Molekularumwandlung einfach in die isomere Tartralsäure (daher Isoweinsäure) über, deren Formel, nach ihnen,  $C_8H_6O_{12}$  oder  $HO \cdot C_8H_5O_{11}$  ist; sie nehmen an, dass Fremy's Tartralsäure ein Gemenge von Isoweinsäure und Metaweinsäure sei. Eine nähere Untersuchung und Ermittlung der angegebenen Thatsachen stehen noch bevor.

Die Tartralsäure bildet sich beim Erhitzen der Weinsäure über dem Schmelzpunkte; nach Vogel auch wenn man ein Gemenge von Weinsäure und Zucker der Luft aussetzt, wobei es zerfließt.

Zur Darstellung von Tartralsäure erhitzt Fremy Weinsäure im Oelbad einige Zeit auf  $170^\circ C$ ; das Erhitzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil die Tartralsäure sonst in Tartrelsäure und Weinsäureanhydrid übergeht (was an dem Verhalten gegen Kalk und essigsauren Kalk erkannt wird, wodurch Tartralsäure nicht gefällt wird, s. unten). Laurent und Gerhardt erhitzen 60 Grm. Weinsäure unter Zusatz von 2 bis 3 Grm. Wasser bis zum Schmelzen unter jedesmaligem Ersetzen des Wassers, sobald das Gewicht auf 60 Grm. gefallen ist.

Die reine Tartralsäure wäre aus dem reinen Kalksalz abzuschcheiden, sie ist rein im freien Zustande noch nicht dargestellt; sie ist höchst zerfließlich, löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Die Tartralsäure verbindet sich mit den Basen; nach Fremy sind die tartralsauren Salze  $3RO \cdot C_{16}H_8O_{20}$ ; Laurent und Gerhardt halten Fremy's Salze für Gemenge von tartralsaurem mit metaweinsaurem Salze; nach ihnen sind die reinen tartralsauren Salze  $RO \cdot C_8H_5O_{11}$  und sind also metamer mit den sauren weinsauren Salzen, vielleicht sind sie  $2RO \cdot C_{16}H_{10}O_{22}$  und mit den weinsauren Salzen polymer. Im trockenen Zustande sind diese Salze unveränderlich; in wässriger Lösung erleiden sie besonders schnell beim Erwärmen eine Umsetzung, nach Fremy gehen sie in saure weinsaure Salze, nach Laurent und Gerhardt in metaweinsaure Salze über. Die Salze sind nur unvollständig untersucht.

**Tartralsaures Ammoniumoxyd.** Aus einer schwach erwärmten Lösung von Ammoniak in Weingeist scheidet sich bei Zusatz von Tartralsäure das Ammoniaksalz als ein Oel ab. Das Salz ist leicht zerfließlich (Laurent und Gerhardt).

**Tartralsaurer Baryt.** Wird durch Sättigen der wässrigen Tartralsäure mit kohlensaurem Baryt und Fällen mit Alkohol erhalten. Das Salz ist schwierig in Wasser löslich.

**Tartralsaures Bleioxyd,**  $3PbO \cdot C_{16}H_8O_{20}$ , wird durch Fällen der freien Tartralsäure oder des Kalk- oder Ammoniaksalzes mit essigsaurem Blei als weisser Niederschlag erhalten. Das Salz ist in Wasser nicht löslich; im feuchten Zustande geht es bald in weinsaures (metaweinsaures Salz) über (Fremy).

**Tartralsaures Kali:**  $KO \cdot C_8H_5O_{11}$ . Wird wie das Ammoniumoxydsalz dargestellt, ist zerfließlich, nicht krystallisirbar.

**Tartralsaurer Kalk:**  $3CaO \cdot C_{16}H_8O_{20}$  (Fremy);  $CaO \cdot C_8H_5O_{11}$  (Laurent und Gerhardt). Nach Fremy wird das Salz erhalten durch Sättigen der rohen Säure mit Kreide, und Versetzen des Filtrats mit etwas Alkohol, wo tartralsaurer Kalk niederfällt. Nach Laurent und Gerhardt wird die rohe Säure in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und dann mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalk versetzt; aus dem Filtrat, welches den tartralsauren



Kalk enthält, scheidet dieses sich auf tropfenweisen Zusatz von Alkohol und bei beständigem Umrühren als ein klares Oel ab; wird dieses wiederholt mit Alkohol abgewaschen und dann damit gekocht, so wird das Oel fest; es wird dann noch mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser; Alkohol fällt bei sehr langsamem Zusatz das Salz aus dieser Lösung als ein Oel, bei raschem Zusatz in dicken Flocken, die an der Luft schwierig trocknen und sich leicht zersetzen. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung von tartralsaurem Kalk wird sie bald sauer unter Bildung von metaweinsaurem Kalk und freier Metaweinsäure (Laurent und Gerhardt).

Tartralsaures Kupferoxyd,  $\text{CuO} \cdot \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_{11}$ , fällt aus einem Gemenge von schwefelsaurem Kupfer und tartralsaurem Kali in wässriger Lösung auf Zusatz von Weingeist als blassgrüner Niederschlag (Laurent und Gerhardt).

Tartralsaures Silberoxyd. Wird durch Fällern des Kalksalzes mit salpetersaurem Silber als ein weisser in viel Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Fe.

Tartramid. Das Diamid der Weinsäure. Formel:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$  oder  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{N}_2 \end{smallmatrix} \right.$ . Von Demondésir<sup>1)</sup> dargestellt; es bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureäther. Es krystallisirt in schönen glänzenden rhombischen Krystallen. Pasteur beobachtete die Combination  $\infty P \cdot \infty Pn \cdot \bar{P} \infty \cdot P$ . Die Winkel  $\infty P : \infty P = 101^\circ 6'$ ;  $\infty P : \infty Pn = 162^\circ 36'$ ;  $\infty P : \infty Pn = 135^\circ 15'$ ;  $P : \infty P = 122^\circ$ ;  $P : \bar{P} \infty = 155^\circ 26'$ ;  $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 136^\circ 21'$ .

Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle sind nicht hemiëdrisch, setzt man der heissen Lösung aber etwas Ammoniak zu, so zeigen fast alle Krystalle Hemiëdrie; beiderlei Krystalle zeigen ganz gleiches Verhalten in Bezug auf Glanz, Krystallisirbarkeit und Löslichkeit. Das Tartramid verbindet sich mit optisch wirksamen Malamid zu gleichen Aequivalenten zu schönen durchsichtigen wasserfreien Krystallen, die sich bei  $20^\circ\text{C}$ . in 5,5 Thln. Wasser lösen; sie wirken auf das polarisirte Licht wie ein Gemenge der beiden Körper (Pasteur<sup>2)</sup>). Fe.

Tartraminsäure. Die unvollständig bekannte noch nicht in freiem Zustande dargestellte Aminsäure der Weinsäure:  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_{10}$  oder  $\text{NH}_2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8) \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix} \right.$ . Man erhält das Ammoniaksalz der Tartraminsäure indem man einen Strom Ammoniakgas über mit Alkohol befeuchtetes Weinsäureanhydrid leitet, es bildet sich eine leichte Schicht von Alkohol und darunter eine schwerere von tartraminsaurem Ammoniumoxyd. Dieses Salz ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich, durch Alkohol wird es aus dieser Lösung gefällt; beim Erhitzen verliert es Wasser und ist nach dem Erkalten fest und etwas krystallinisch. Die wässrige Lösung des Salzes mit Chlorcalcium gemengt giebt erst auf Zusatz von Alkohol einen Niederschlag von tartraminsaurem Kalk, welcher durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt wird in weinsauren Kalk und Ammoniak (Laurent<sup>3)</sup>).

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXXIII, p. 229. — <sup>2)</sup> Ebend. T. XXXV, p. 176; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1852, S. 176; 1853, S. 416 u. 418. — <sup>3)</sup> Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1845 p. 153.

Das tartraminsäure Aethyloxyd oder Tartramethan bildet sich, nach Demondésir, bei kürzerer Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Weinsäureäther; durch längere Einwirkung von Ammoniak wird es zu Tartramid; bei vorsichtigem Zersetzen mit Alkalien bildet sich tartraminsäures Alkali (Demondésir<sup>1)</sup>).

Tartramethan s. tartraminsäures Aethyloxyd.

Tartranil, Tartranilsäure, s. unter Anilin 1. Aufl. Bd. I, S. 1091 und 1110.

Tartrelsäure, Isotartrinsäure. Lösliches Weinsäureanhydrid. Ein Zersetzungsproduct der Weinsäure durch Erhitzen. Von Fremy<sup>2)</sup> zuerst dargestellt, nach ihm  $C_8H_5O_{11}$  oder  $HO \cdot C_8H_4O_{10}$ ; nach Laurent und Gerhardt<sup>3)</sup>  $C_8H_4O_{10}$  oder  $HO \cdot C_8H_3O_9$ ; danach hätte es die gleiche Zusammensetzung wie das Weinsäureanhydrid.

Die Tartrelsäure bildet sich beim längeren Erhitzen von Weinsäure auf 170° bis 180°C., wobei nach Fremy 1 Aeq., nach Laurent und Gerhardt 2 Aeq. Wasser, aber auch geringe Mengen von eigentlichen Zersetzungsproducten (Fremy) fortgehen; die geschmolzene Masse enthält Tartralsäure neben Tartrelsäure, welche durch Fällen mit essigsaurem Kalk getrennt werden.

Die Tartrelsäure ist stark sauer und leicht krystallisirbar, sie ist zerfliesslich, löst sich in Wasser und in Alkohol, beim Erwärmen mit Wasser verwandelt sie sich leicht zuerst in Tartralsäure, dann in Weinsäure. Beim Erhitzen für sich verwandelt sie sich in Weinsäureanhydrid (nach Gerhardt und Laurent) ohne Wasserverlust, nach Fremy unter Entweichen von Wasser.

Die tartrelsauren Salze sind:  $RO \cdot C_8H_4O_{10}$  (Fremy);  $RO \cdot C_8H_3O_9$  (Laurent und Gerhardt); sie verwandeln sich bei Einwirkung von Wärme und Wasser leicht zuerst in tartralsäure, dann in saure weinsäure Salze. Mit kaustischem Alkali in Berührung geht die Säure rasch in tartralsäures Salz über; man stellt daher die tartrelsauren Salze durch Einwirkung der Säure auf essigsaures Salz dar.

Tartrelsaures Ammoniumoxyd ist wie das Kali- und Natriumsalz löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist, welcher es aus der wässerigen Lösung fällt.

Saures tartrelsaures Ammoniumoxyd scheidet sich beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung der Tartrelsäure als eine zähe Masse ab (Fremy).

Tartrelsaurer Baryt,  $BaO \cdot C_8H_3O_9$ , fällt aus der Lösung von essigsaurem Baryt mit Tartrelsäure als ein in Weingeist unlöslicher Syrup.

Tartrelsaures Bleioxyd,  $PbO \cdot C_8H_3O_9$  (Laurent und Gerhardt);  $PbO \cdot C_8H_4O_{10}$  (Fremy), wird durch Fällen von wässrigem Bleizucker mit nicht zu viel Tartrelsäure als ein weisser schnell mit Weingeist auszuwaschender Niederschlag erhalten.

Tartrelsaurer Kalk:  $CaO \cdot C_8H_4O_{10}$  (Fremy);  $CaO \cdot C_8H_3O_9$  (Laurent und Gerhardt). Man fällt eine ziemlich concentrirte Lö-

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXVIII, p. 229; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 515.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVIII, p. 367; Ibid. [3.] T. XXXI, p. 346; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 152; Bd. LXXVIII, S. 315.

<sup>3)</sup> Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1849, p. 9 u. 101; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXX, S. 356.

sung von essigsaurem Kalk oder Chlorcalcium mit nicht zuviel wässriger Tartreلسäure unter beständigem Umrühren; das Salz scheidet sich als Syrup ab, der rasch mit Weingeist abzuwaschen ist, wobei er erhärtet. Der tartreلسäure Kalk löst sich noch weniger leicht als weinsaurer Kalk in Wasser.

Tartreلسäurer Strontian,  $\text{SrO} \cdot \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_9$  (Laurent und Gerhardt), soll wie das Barytsalz dargestellt werden. Fe.

Tartrilsäure, syn. Tartralsäure.

Tartronsäure. Zersetzungsproduct der Nitroweinsäure. Von Dessaignes<sup>1)</sup> dargestellt. Formel:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10}$  oder  $2\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8$ . Vielleicht der Aepfelsäure homolog. Die Säure entsteht durch Oxydation der Weinsäure:  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_{12} + \text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{HO}$ .

Wird eine Lösung von Nitroweinsäure in wässriger Lösung bei etwas über 0°C. sich selbst überlassen, so entwickelt sich Stickoxyd und Kohlensäure; lässt man die Lösung dann bei etwa 30°C. stehen, so bilden sich grosse prismatische Krystalle von Tartronsäure. Dieselbe Säure entsteht bei Zersetzung von nitroweinsaurem Kali oder Blei.

Die krystallisirte Tartronsäure bleibt an der Luft zuweilen durchsichtig, sie löst sich in Wasser; die wässrige Lösung wird selbst beim Kochen nicht zersetzt. Wird die Tartronsäure auf 160°C. erhitzt, so schmilzt sie, entwickelt Kohlensäure und zeigt einen eigenthümlich sauren Geruch; hat die Gasentwicklung bei 180°C. ganz aufgehört, so bleibt ein zäher nach einigen Tagen fest und brüchig werdender Rückstand, der nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und raschem Trocknen ein weisses fast geschmackloses gegen 180°C. schmelzendes Pulver,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , ist, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser. Dessaignes nennt den Körper Glycolid, weil er, nach ihm, langsam durch Einwirkung von heissem Wasser, rascher durch heisses wässriges Kali in Glycolsäure übergeht und daher zu dieser sich verhält wie Lactid zu Milchsäure.

Die Tartronsäure wird durch salpetersaures Blei- Silber- und Quecksilberoxydulsalz, sowie durch essigsauren Baryt, Kalk oder Kupfer gefällt; die neutralen tartronsauren Alkalien sind in Wasser löslich, sie werden durch Baryt-, Kalk- und Kupfersalze, sowie durch Platinchlorid gefällt. Die Säure bildet auch saure Alkalisalze; das saure Ammoniumoxydsalz krystallisirt in Prismen, das Silbersalz ist  $2\text{AgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8$ . Fe.

Tartryl, das zweiatomige Radical der Weinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8$ .

Tatrylsäure, syn. Weinsäure.

Tartrylschwefelsäure. Eine gepaarte Sulfosäure der Weinsäure ist noch nicht dargestellt. Berzelius<sup>2)</sup> meinte, dass die Essigschwefelsäure als  $2\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{O}_6$  betrachtet, und daher als Tartrylschwefelsäure bezeichnet werden könnte.

Tartuffit wurde ein faseriger bis stengliger Stinkkalk aus dem Departement der Orne in Frankreich genannt. K.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXXIV, p. 781; T. XXXVIII, p. 44; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, 8. 363; Bd. LXXXIX, 8. 339; Pharm. Centralbl. 1854, S. 131. — <sup>2)</sup> Dessen Jahresber. Bd. XXV, S. 426.



## Tassenapparate s. unter Tropapparate.

Tassenroth, *Rouge en tasses*, s. unter Carthamin, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 812.

Taube. Von diesen Thieren sind verschiedene Theile untersucht. Die Asche des Taubenbluts ist von Enderlin u. A. untersucht (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 119). Die Excremente der Tauben bestehen, wie die der Vögel überhaupt, im Wesentlichen aus Harnsäure und harnsaurem Ammoniak. Gulielmo <sup>1)</sup> hat vorgeschlagen, dieselben zur Darstellung der Harnsäure zu benutzen. Zu diesem Behufe isolirt er den aus Harnsäure und Uraten bestehenden weissen Kern derselben auf mechanischem Wege, zerreibt zu einem weissen Pulver, setzt in einer Porzellanschale das doppelte Gewicht Holzasche hinzu, fügt 30 Thle. Wasser hinzu, kocht einige Male auf und filtrirt sogleich heiss in eine Mischung von 15 Thln. kaltem Wasser und 1 Thl. Salzsäure. Alsbald scheidet sich die Harnsäure in schönen weissen glänzenden Blättchen aus, die später mit kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet werden. Nach Gulielmo's Versuchen erhält man  $\frac{2}{3}$  Harnsäure vom Gewichte der angewendeten gereinigten Excremente.

Die Excremente einer mit Hirse gefütterten Taube enthielten, nach Gorup-Besanez, 14,34 Proc. Wasser und 12,05 Proc. Asche, auf bei 100° C. getrocknete Substanz berechnet. Die Menge der Kieselerde betrug im Mittel aus zwei Versuchen für 100 Thle. 3,97 Thle. Die Excremente einer mit Milch und Milchbrot gefütterten Taube enthielten, bei 100° C. getrocknet, 15,96 Procent Asche und 0,96 Proc. Kieselerde.

In der Asche der Federn einer alten Taube fand Gorup-Besanez 25 Proc. Kieselerde.

Nach der Analyse von Schlossberger enthielten 100 Thle. Taubenfleisch: Wasser 7,60, feste Stoffe 24,0, lösliches Albumin mit Farbstoff 4,5, Glutin 1,5, Weingeistextract 1,0, Muskelfaser, Gefässe u. s. w. 17,0. Gregory fand den Kreatingehalt des Taubenfleisches zu 0,8 pr. m.

Der Farbstoff der Taubenfüsse soll Aehnlichkeit haben mit dem Roth der Krebse. Er ist schmelzbar in der Wärme; ist in Alkohol, Aether und Oelen mit rother Farbe löslich, löslich in Kalilauge (Göbel <sup>3)</sup>).

Nach einer Analyse von v. Bibra enthielten 100 Thle. Taubenleber: Wasser 71,97, feste Stoffe 28,03, unlösliche Gewebe 11,40, lösliches Albumin 1,77, Glutin 4,34, Extractivstoffe 5,17 und Fett 5,36.

G.-B.

## Taufstein, Basler, syn. Staurolith.

Taumelmolch *Lolium temulentum* L. Der giftig wirkende Samen dieser Grasart enthält etwas ätherisches Oel, Harz, stickstoffhaltende Substanzen, Gummi und Zucker, vorzugsweise Stärkmehl (30 Proc. nach Bley <sup>4)</sup>, 56 Proc. nach Muratori <sup>5)</sup>) und einen giftigen Stoff, den Bley Loliin nennt; er wird aus dem wässerigen Extract der Sa-

<sup>1)</sup> Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. VIII, Hft. 1. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 837. — <sup>3)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXXIX, S. 426.

<sup>4)</sup> Büchn. Repert. Bd. XLVIII, S. 169; Bd. LI, S. 379; Bd. LXII, S. 175.

<sup>5)</sup> Ebendas. Bd. LXII, S. 181.

men durch Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug wird abgedampft, der Rückstand wieder mit Wasser behandelt, das klare Filtrat abgedampft, der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, worauf das Filtrat mit Aether versetzt wird; es scheidet sich nun ein schmutziges weisses Pulver ab, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst; die Lösung reagirt schwach sauer. Die Untersuchung ist jedoch nicht vollständig genug, um die Eigenthümlichkeit und Reinheit der Substanz nachzuweisen. *Fe.*

**Taunusschiefer**, **Sericitschiefer**, sind graue bis violette seidenartig schimmernde Thonschiefer des Taunus, in welchen K. List<sup>1)</sup> das Sericit (s. Bd. VII, S. 840) genannte Mineral als Gemengtheil unterschied, und mehrfache Analysen dieser Schiefer gab. Ein ähnlicher Schiefer von Göllnitz im Zipser Comitæ in Ungarn wurde von Chandler<sup>2)</sup> analysirt. *K.*

**Taurin**<sup>3)</sup>, Gallenasparagin. Krystallisirbarer indifferenter Bestandtheil der Galle. Es wurde von L. Gmelin (1826) aus Ochsen-galle dargestellt, worin es, wie Strecker (1848) zeigte, ebenso wie in der Galle der meisten Thiere in gepaarter Verbindung mit Cholsäure enthalten ist. Später fand man es im Darminhalt und den Excrementen von Thieren, in einzelnen Mollusken (Valenciennes und Fremy), in den Schliessmuskeln der Auster, ferner im Blut des Haies, in Leber, Milz und Nieren des Rochen (Städeler und Frerichs), im Lungengewebe des Ochsen, zuweilen in den Nieren (Cloëtta). Künstlich dargestellt wurde es aus Isäthionsäure und Ammoniak (mithin auch aus ölbildendem Gas, Schwefelsäure und Ammoniak) von Strecker und neuerdings von Kolbe. Demarçay, Dumas und Pelouze untersuchten das Taurin, Redtenbacher zeigte zuerst den Gehalt an Schwefel, der bis dahin übersehen war.

Formel nach Redtenbacher:  $C_4H_7NS_2O_6$ . Es ist daher isomer mit zweifach-schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak.

Zur Darstellung des Taurins wendet man am besten die leicht in grösserer Menge zu erhaltende Ochsen-galle an (Schweinegalle giebt nur Spuren davon). Man vermischt sie mit Salzsäure, filtrirt von dem ausgeschiedenen Niederschlag ab und dampft die Lösung kochend ein, bis sie sich in eine zähe harzartige Fällung und eine klare wässerige Flüssigkeit geschieden hat. Letztere wird abgegossen, das Harz mit Wasser abgespült und die vereinten Flüssigkeiten stärker eingeeengt. Beim Erkalten scheiden sich, neben viel Kochsalz, auch Taurinkrystalle aus, die man ausliest und durch Umkrystallisiren reinigt (Gmelin).

Die harzige Masse, welche hierbei vom Wasser ungelöst bleibt,

<sup>1)</sup> v. Leonh. N. Jahrb. f. Mineral. 1851, S. 345; Verein f. Naturk. des Herzogthums Nassau Bd. VIII, S. 2 u. 128. — <sup>2)</sup> Liebig u. Kopp's Jahresber. 1856, S. 908.

<sup>3)</sup> Literatur: L. Gmelin, Tiedemann und Gmelin, Die Verdauung, Bd. I, S. 48 u. 60. — Demarçay, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 286. — Pelouze u. Dumas, Ebendas. Bd. XXVII, S. 292. — Redtenbacher, Ebendas. Bd. LVII, S. 170. — Gorup-Besanez, Ebendas. Bd. LIX, S. 130. — Strecker, Ebendas. Bd. LXV, S. 132; Bd. LXVII, S. 34; Bd. XCI, S. 101. — Gibbs, Sillim. Amer. Journ. [2.] Bd. XXV, S. 30; Jahresbericht f. 1858, S. 550. — Cloëtta, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 289. — Valenciennes u. Fremy, Compt. rend. T. XLI, p. 735; Chem. Centralbl. 1856, S. 129. — Kolbe, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CXXII, S. 33. — Buchner d. J., Ebendas. Bd. LXXVIII, S. 203.

enthält etwas Taurin eingeschlossen, das beim Auflösen derselben in absolutem Alkohol zurückbleibt.

Aus fauler Galle lässt sich das Taurin leicht gewinnen. Man vermischt Ochsen-galle mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser und lässt sie etwa drei Wochen bei mittlerer Sommerwärme stehen, bis sie deutlich Lackmus röthet, fällt hierauf durch Essigsäure, und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird mit starkem Weingeist behandelt, und das darin unlösliche Taurin aus kochendem Wasser umkrystallisirt (Gorup-Besanez). Es ist hierbei zu bemerken, dass das Taurin bei längerer Berührung mit Fermenten zersetzt werden kann, so dass man die Fäulniss nicht zu lange anhalten lassen darf.

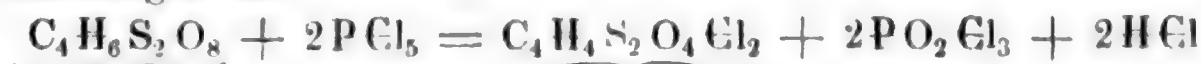
Isäthionsaures Ammoniak wird längere Zeit auf 210° C. erhitzt, wobei es unter Verlust von Wasser allmählig fest wird. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit wenig Weingeist vermischt, wodurch zuerst eine bräunlich gefärbte Substanz gefällt, worauf durch Zusatz von mehr Weingeist Taurin abgeschieden wird (Strecker). In der Regel ist wegen weiterer Zersetzungen die Ausbeute gering. Man hat hier die Bildungsgleichung:



Isäthionsaures Ammoniumoxyd      Taurin

Vorteilhafter, aber auch umständlicher, ist folgendes Verfahren von Kolbe. Trockenes feingepulvertes isäthionsaures Kali wird mit seinem 2½fachem Gewicht von Phosphorperchlorid in einer Retorte überschüttet und mit einem Glasstab vermengt, wobei die Mischung bald sich zu erwärmen anfängt und unter Entwicklung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid flüssig wird. Man erhitzt hierauf und destillirt das Phosphoroxychlorid und Chloräthylschwefelsäurechlorid ab. Beide werden durch fractionirte Destillation von einander getrennt, wobei letzterer bei etwa 200° C. übergeht. Das Chloräthylschwefelsäurechlorid zerlegt sich beim längeren Erhitzen mit Wasser in hermetisch verschlossenen Röhren in Chloräthylschwefelsäure und Salzsäure. Wird diese Lösung mit Ammoniak neutralisirt, und das im Wasserbad zur Trockne verdampfte Salz mit überschüssiger gesättigter Ammoniakflüssigkeit in verschlossenen Gefässen anhaltend auf 100° C. erhitzt, so entsteht Taurin (neben Salmiak). Nach Entfernung des freien Ammoniaks durch Kochen wird die Lösung so lange mit Bleioxydhydrat erwärmt, als noch Ammoniak sich entbindet, und die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, worauf sie beim Eindampfen Krystalle von reinem Taurin liefert (Kolbe).

Folgende Gleichungen stellen die hierbei stattfindenden chemischen Umsetzungen dar:



Isäthionsäure      Chloräthylschwefelsäurechlorid



Chloräthylschwefelsäurechlorid      Chloräthylschwefelsäure



Chloräthylschwefelsäure      Taurin

Das Taurin bildet grosse wasserhelle glasglänzende Säulen des monoklinometrischen Krystallsystems. Sie zeigen gewöhnlich die Flä-



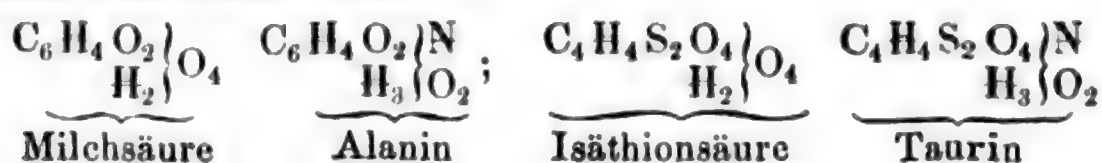
chen:  $\infty P$ ;  $\infty P \infty$ ;  $+ P$ ;  $- P$ ;  $oP$ . Das Achsenverhältniss ist 1,4648: 1 : 0,6648; der spitze Winkel der Hauptachse und der Klinodiagonale  $86^\circ 22'$ .

Nur wenige organische Substanzen zeigen ein so grosses Krystallisationsvermögen wie das Taurin, von welchem man durch Verdunsten leicht zolllange wohlgebildete Krystalle erhalten kann. Es knirscht zwischen den Zähnen, ist geruchlos, von wenig hervorstechendem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Es erträgt eine Temperatur von über  $240^\circ C$ . ohne zu schmelzen, zersetzt sich aber in höherer Temperatur unter Schmelzung Bräunung und Aufblähen, wobei zuletzt ein Geruch nach schwefliger Säure auftritt. In Wasser ist es löslich (in 15,5 Thln. bei  $12^\circ C$ ) besonders in der Wärme, unlöslich in Weingeist oder Aether. Es vereinigt sich nicht mit Säuren, geht aber mit Basen Verbindungen ein, die jedoch noch nicht in fester Form bekannt sind. Eine wässrige Taurinlösung, die mit Kali oder Ammoniak vermischt wurde, wird durch absoluten Weingeist nicht gefällt. Bleioxydhydrat (nicht kohlensaures Bleioxyd) wird von heisser wässriger Taurinlösung in beträchtlicher Menge aufgenommen. Durch Einleiten von Kohlensäure lässt sich der Bleigehalt völlig ausfällen. Die Löslichkeit des Taurins in weingeistigem Ammoniak lässt sich zur Trennung des Taurins von anderen in Wasser löslichen und in Weingeist unlöslichen Körpern mit Vortheil benutzen (Kolbe).

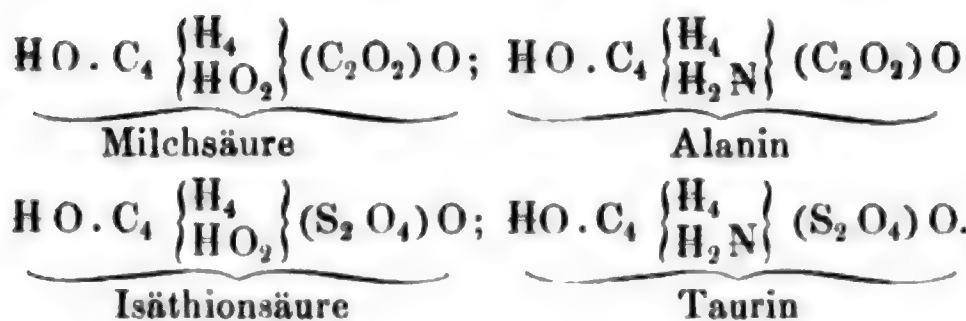
Durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zum Sieden dunkel gefärbt, ohne jedoch schweflige Säure zu entwickeln. Es lässt sich mit concentrirter Salpetersäure kochen und abdampfen ohne Zersetzung. Durch salpetrige Säure wird es unter Entwicklung von Stickstoffgas in Isäthionsäure verwandelt (Gibbs). Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser bleibt es unverändert. Dampft man es mit Kalilauge zur Trockne ein, so entweicht bei starker Concentration aller Stickstoff als Ammoniak, und der Rückstand entwickelt hierauf mit Säuren schweflige Säure, ohne Schwefelwasserstoff- oder Schwefelabscheidung. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich aber auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung von Schwefel wobei der Kohlenstoff des Taurins in Essigsäure überzugehen scheint (Redtenbacher). Auf diese Weise entdeckte Redtenbacher den Schwefelgehalt des Taurins.

In Berührung mit faulenden Substanzen (z. B. Gallenblasenschleim) zersetzt sich das Taurin doch nur bei Gegenwart von alkalischen Basen (z. B. doppelt-kohlensaurem Natron) unter Entwicklung eines faulig-ammoniakalischen Geruchs, Freiwerden von kohlensaurem Ammoniak und Bildung von schwefliger Säure, die auf Zusatz einer stärkeren Säure frei wird. Nach längerem Stehen enthält die Lösung indessen Schwefelsäure (Buchner d. J.).

Die Constitution des Taurins ist durch die Beziehungen desselben zur Isäthionsäure einigermaassen aufgeklärt. Beide Körper verhalten sich zu einander wie Alanin zu Milchsäure, was wir durch folgende Schemata ausdrücken können:



oder auch nach Kolbe:



A. S.

**Tauriscit**, wie der gewöhnliche Eisenvitriol zusammengesetzt, aber orthorhombisch wie Bittersalz krystallisirt, von G. H. O. Volger <sup>1)</sup> untersucht und als Species aufgestellt, findet sich in farblosen oder gelblichen Krystallen an der Windgälle im Canton Uri in der Schweiz.

K.

**Taurochenocholsäure** nennen Heintz und Wislicenus <sup>2)</sup> die schwefelhaltende Säure der Gänsegalle, die aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt ist; das Natronsalz, dessen Analyse zu keiner Formel führte, krystallisirt in rhombischen zerfliesslichen Tafeln. Die Taurochenocholsäure bildet beim Kochen mit Barytwasser die Chenocholalsäure,  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{O}_8$ , welche der Hyocholalsäure,  $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{O}_8$  homolog ist; sie ist unlöslich in Wasser, löst sich in Alkohol und Aether, wird beim Verdampfen daraus aber meistens nur als amorphe Masse erhalten, selten in undentlichen Krystallen; die Lösung reagirt sauer; sie giebt mit Zucker und Schwefelsäure die charakteristische blutrothe Färbung der Gallensäuren; das Barytsalz,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{54}\text{H}_{43}\text{O}_7$ , ist unlöslich in Wasser oder Aether, aber löslich in absolutem Alkohol; das Kalisalz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in überschüssiger Kalilauge.

Fe.

**Taurocholsäure** ist die schwefelhaltende Gallensäure oder Choleinsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1175).

**Taurylsäure.** Eine flüchtige, von Städeler <sup>3)</sup> im Harn der Menschen, Pferde und Kühe aufgefundene Säure. Sie findet sich darin gemengt mit Phenylsäure, und hat von dieser noch nicht vollständig getrennt werden können.

Die Formel der reinen Taurylsäure ist wahrscheinlich  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ , also von der Phenylsäure in der Zusammensetzung durch  $+\text{C}_2\text{H}_2$  unterschieden. Danach wäre sie isomer mit Anisol, Benzylalkohol und dem Cresylalkohol (mit letzterem vielleicht identisch). Um die unreine Taurylsäure darzustellen, wird der Kuhharn mit Kalk gekocht, die Flüssigkeit wird nach dem Absetzen abgegossen und auf  $\frac{1}{8}$  abgedampft, worauf man nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt und 24 Stunden stehen lässt. Die von der krystallisirten Hippursäure abgegossene Flüssigkeit wird destillirt. Das Destillat, welches zähe grünliche Oeltropfen von widrigem Geruch enthält, wird mit einer abgewogenen Menge Kalihydrat versetzt, rectificirt (wobei neben Ammoniak ein nach Rosmarin riechendes neutrales in Wasser untersinkendes stickstoffhaltendes Oel übergeht); der Rückstand wird mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass  $\frac{5}{6}$  des Kali neutralisirt werden, worauf wieder destillirt wird, so lange das Destillat noch

<sup>1)</sup> v. Leonh. N. Jahrb. f. Mineral. 1855, S. 152. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 547; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 190. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 24.

Bleiessig fällt; das wie Phenylsäure riechende Destillat wird wiederholt über Kochsalz rectificirt, bis es nur noch wenig wässrige Flüssigkeit beigemengt enthält; es wird dann, um Damolsäure und Damalursäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 342 u. 339) zu entziehen, wiederholt mit etwas kohlen-saurem Natron geschüttelt; man zieht dann mit Aether aus, dampft die ätherische Lösung ab, mischt den Rückstand mit concentrirter Kalilauge und destillirt damit, um neutrales Oel zu verflüchtigen; man versetzt dann den Rückstand mit doppelt-kohlen-saurem Kali und destillirt; das ölige Destillat wird über Chlорcalcium getrocknet und rectificirt, wobei bis 180° C. Wasser haltendes Oel, von 185° bis 195° C. reines Oel, bei 200° C. bräunlich gefärbtes Oel übergeht.

Das zwischen 185° und 195° C. erhaltene Destillat ist farblos, riecht wie Biebergeil, es gefriert noch nicht bei — 18° C., macht auf der Haut einen weissen Fleck. Es giebt mit dem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat gemengt eine dendritisch erstarrende Masse, die Mutterlauge enthält Phenylschwefelsäure. Beim Kochen mit Salpetersäure bilden sich Nitrosäuren. Fe.

**Tausendgüldenkraut.** Das Kraut von *Gentiana Centaureum* L. (*Erythraea Cent.* Pers.), als *Herba Centaurii minoris* officinell, enthält einen dem Gentianin vielleicht ähnlichen oder damit identischen Bitterstoff; beim längeren Maceriren mit Wasser bildet es ein ätherisches Oel ein sogenanntes Fermentol (Büchner<sup>1)</sup>).

**Tautoklin**, taukokliner Carbonspath Breithaupt's<sup>2)</sup>, ist ein eisenhaltiger Bitterkalk. Ein solcher von der Grube „Beschert Glück“ bei Freiberg in Sachsen wurde von Ettling<sup>3)</sup> analysirt. K.

**Tautolith**, dem Bucklandit verwandt und von Breithaupt<sup>4)</sup> als Species beschrieben, am Laacher-See bei Andernach vorkommend, krystallisirt ähnlich wie Bucklandit, ist schwarz, undurchsichtig, glasglänzend, hat grauen Strich, Härte = 6,5 bis 7,0 und das specif. Gewicht = 3,865. G. Rose hält ihn für eine Varietät des Bucklandit. Vor dem Löthrohre schmilzt er, nach C. Rammelsberg<sup>5)</sup>, zu einer schwarzen magnetischen Schlacke und giebt mit Borax ein klares grünes Glas. Als Bestandtheile scheint er Kieselsäure Eisenoxydul Magnesia und Thonerde zu enthalten. K.

**Taxin** nennt Lucas einen von ihm aus den Blättern des Eibenbaumes (*Taxus baccata* L.) nach dem Verfahren von Stas dargestellten Körper, dessen Reinheit und Eigenthümlichkeit noch nicht erwiesen ist (s. unter Eibenbaum 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 549).

**Taxus**, syn. Eibenbaum (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 549).

**Taylor's Filter.** Eine Vorrichtung, die früher sehr allgemein in den Zuckerfabriken benutzt wurde, und vor anderen Filtern den Vorzug haben sollte, bei grosser Filtrirfläche die heisse Flüssigkeit doch nicht zu stark abzukühlen. Dieses Filter besteht aus einem mit Metall ausgeschlagenen Holzkasten, dessen oberer Theil von dem

<sup>1)</sup> Büchn. Repert. Bd. LIII, S. 299. — <sup>2)</sup> Dessen Handb. d. Mineral. Bd. II, S. 221. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 378. — <sup>4)</sup> Schweigg. Journ. 1827, S. 7 u. 321. — <sup>5)</sup> Hartmann, Nachträge zu seinem Handb. d. Mineral. S. 549.



unteren Theil durch einen mit einer gewissen Anzahl Löcher versehenen Boden getrennt ist; in jedem Loch ist vom unteren Theil des Kastens her ein kupfernes Ansatzrohr eingesetzt, an welchem dann lange schmale Filtrirsäcke (von 1 Meter oder mehr Länge) von dichter Leinwand gut befestigt sind. Wird der obere Theil des Kastens mit der zu filtrirenden heissen Flüssigkeit gefüllt, so fliesst diese in die Säcke und filtrirt. Der untere Theil des Kastens ist mit einer Thür verschlossen, und durch einen am Boden befindlichen Hahn kann die filtrirte Flüssigkeit abgelassen werden. Man hat die Vorrichtung mannigfach abgeändert, namentlich auch in der Art, dass man die Filtrirsäcke von Innen z. B. durch Geflechte ausspannte, und dann die Flüssigkeit aus dem Kasten in die Beutel hineinfiltriren und von hier abfliessen liess.

Fe.

**Tcha-lan.** Ein türkisblaues kupferhaltendes Pulver, welches die Chinesen für grüne Farben auf Porzellan anwenden (Ebelmen<sup>1)</sup> u. Salvétat).

**Tchinguel-Sakesey<sup>2)</sup>** ist eine Art Cautschuk, aber weniger elastisch als dieses; es soll von einer in Kurdistan gebauten Pflanze stammen, beim Abschneiden des Stengels ausfliessen, und an der Luft erhärten; es kommt von Kurdistan nach Constantinopel und wird auch als Kaumittel benutzt.

**Teelsamenöl.** Das fette Oel der Samen<sup>3)</sup> einer in Ostindien und Abyssinien einheimischen Pflanze, die sehr verschiedenartig benannt ist, von Linné als *Polymnia abyssinica*, von Decandolle als *Ramtilla oleifera* oder *Guizotia oleifera*; das Oel wird ganz verschieden bezeichnet, meistens als Ramtilla- oder Werinnuaöl; es soll in Ostindien sehr häufig benutzt werden.

**Tegel,** ein mehr oder weniger sandiger bläulich grauer plastischer Thon des Wiener Braunkohlenbeckens, der auch oft etwas kalkhaltig ist (Tegelkalk).

K.

**Tekoretin.** Ein in fossilen Fichtenstämmen in den Sümpfen von Holtegaard in Dänemark sich findendes Harz, von Forchhammer<sup>4)</sup> untersucht (s. unter Harze, fossile Bd. III, S. 828).

**Tektizit s. Braunsalz.**

**Telaesin,** nennt Rochleder<sup>5)</sup> ein Spaltungsproduct, welches erhalten wird durch Einwirkung von wässerigen Säuren oder Alkalien auf Argyraescin, Aphrodaescin und Aescinsäure, Bestandtheile der reifen Samen der Rosskastanie.

**Teleoxydische Körper.** Rose<sup>6)</sup> nimmt an, dass manche anorganische Elemente wie Phosphor, Schwefel u. s. w. in vegetabilischen und mineralischen Substanzen entweder oxydirt oder desoxydirt in organischer Verbindung enthalten; die ersteren nennt er

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXV, p. 388. — <sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. Bd. XCVIII, S. 96. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 115; Bd. XXV, S. 293. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 461. — <sup>5)</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. XXXV; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVII, S. 22. — <sup>6)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 305.

teleoxydische Körper. Die Erfahrung hat diese Annahme nicht bestätigt.

**Telerythrin** nennt Kane <sup>1)</sup> ein wahrscheinlich unreines Zersetzungsproduct des Orsellinsäure-Aethers (s. Bd. V, S. 752), welches sich daraus bildet, wenn dieser in heissem Wasser gelöst längere Zeit Monate hindurch der Luft ausgesetzt wird; zuerst entsteht eine braune nicht fest werdende Masse, Kane's Amarythrin, welches sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol und gar nicht in Aether löst; diese verwandelt sich allmähig an der Luft in Telerythrin (Kane fand 43,5 Kohlenstoff auf 3,7 Wasserstoff und 52,8 Sauerstoff), eine krystallinische fast farblose Masse, die sich leicht in Wasser löst, in Alkohol schwierig und in Aether gar nicht löslich ist, durch Ammoniak mit tief dunkelrother Farbe gelöst wird; das Telerythrin ist wohl ein Gemenge, besonders Orcin und Erythroglucin enthaltend. Fe.

**Telesie**, syn. Corund (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 213).

**Telkebanyerstein**, ein nach dem Fundorte Telkebanya in Ungarn benannter gemeiner Opal von meist gelblicher Farbe. K.

**Tellerroth**, *Rouge en assiettes*, s. unter Carthamin, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 812.

**Tellur**, gediegen Tellur, gediegen Sylvan, rhomboëdrisches Tellur, Sylvan, Weissgolderz, *Native Tellurium*, *Tellure natif*, *Tellure natif auro-ferrifère*, *Aurum problematicum* s. *paradoxum*, ein seltenes Mineral, bei Facebay unweit Zalathna in Siebenbürgen, angeblich auch bei Huntington in Connecticut<sup>2)</sup> vorkommend, von Klaproth<sup>3)</sup> und Petz<sup>4)</sup> analysirt, welches hexagonal krystallisirt. Die Krystalle, das hexagonale Prisma  $\propto P$  mit der hexagonalen Pyramide P, deren Endkanten  $130^{\circ}4'$  messen und mit der Basisfläche, sind sehr selten, gewöhnlich ist es nur krystallinisch feinkörnig, derb und eingesprengt. Spaltungsflächen wurden parallel  $\propto P$  und  $OP$  beobachtet. Es ist zinnweiss, metallisch glänzend, undurchsichtig, etwas milde, hat die Härte = 2,5, das specif. Gewicht = 6,1 bis 6,3. Vor dem Löthrohre auf Kohle ist es leicht schmelzbar, raucht stark, verbreitet gewöhnlich einen eigenthümlichen an Selen erinnernden Geruch, verbrennt mit bläulicher Flamme und beschlägt die Kohle weiss. Im Glasrohre schmilzt der sich bildende Beschlag zu farblosen Tröpfchen. K.

**Tellur**, Tellurium (von *Tellus*, die Erde), Sylvanmetall. Ein seinem chemischen Charakter nach sich dem Selen und Schwefel anschliessendes Element; es bildet mit diesen die Gruppe der Amphigene; wird jedoch wegen der grossen Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften mit denen der Metalle zuweilen diesen letzteren beigezählt. Aequivalentgewicht = 64,2 (802,5), nach Dumas 64,5. Chemisches Zeichen: Te.

Müller von Reichenbach fand 1782 in mehreren siebenbürgischen Golderzen ein eigenthümliches von Wismuth und Antimon

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 36. — <sup>2)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. I, p. 406. — <sup>3)</sup> Dessen Beiträge Bd. III, S. 8. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LVII, S. 477.

nach seinen Beobachtungen verschiedenes Metall. Bergmann, dem er dasselbe zur Untersuchung vorlegte, stellte nur fest, dass es ein von Antimon verschiedenes Metall sei. Klaproth constatirte 1798 die Existenz eines neuen Metalles in den genannten Golderzen, dem er den Namen Tellur beilegte. — Die unorganischen Tellurverbindungen sind am vollständigsten von Berzelius untersucht; die organischen Verbindungen, in welche das Tellur eintreten kann, sind vorzugsweise von Wöhler dargestellt und untersucht worden.

Das Tellur gehört zu den sehr seltenen Körpern; es findet sich als Gediegen-Tellur, etwas Eisen und Gold enthaltend (s. den vorgd. Art.), sowie in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Antimon u. s. w. im Schrifterz, als Blättererz, Tellurwismuth u. s. w. (s. Tellurerze). In neuerer Zeit hat man Tellurerze in reichlicherer Menge zu Schemnitz in Ungarn, auf der Silbergrube Sadowinsky am Altai und im Staate Virginien aufgefunden.

Zur Darstellung des Tellurs aus dem Tellurwismuth, welches etwa 60 Proc. Wismuth, 36 Proc. Tellur, 4 Proc. Schwefel, bisweilen auch Selen, Silber und Gangart enthält, wird das fein zerriebene und durch Waschen von der Gangart befreite Erz mit seinem dreifachen Gewichte verkohlten Weinstein möglichst innig gemengt und in einem lutirten Tiegel einer einstündigen mässigen Rothglühhitze ausgesetzt. Hierbei wird alles Tellur in Tellurkalium übergeführt und das Wismuth im metallischen Zustande abgeschieden. Die Masse wird nach dem Erkalten zerrieben, auf ein trockenes Filter gebracht und hier mit durch luftfreiem Wasser mit der Vorsicht ausgewaschen, dass das Filter immer mit Flüssigkeit angefüllt bleibt. Das weinrothe Filtrat enthält Tellurkalium und Schwefelkalium und, wenn das Erz selenhaltig war, Selenkalium, während das Wismuth nebst der Kohle aus dem Weinstein auf dem Filter zurückbleiben. Aus dem Filtrate schlägt sich nach 12 bis 24 Stunden, in Folge der Oxydation des Kaliums, das Tellur als ein schweres graues Metallpulver nieder. Man kann die Abscheidung des Tellurs dadurch wesentlich beschleunigen, dass man mittelst eines Blasebalges Luft durch die abfiltrirte Tellurkalium enthaltende Flüssigkeit leitet. Das so erhaltene Tellur ist zwar frei von Schwefel, enthält aber, wenn das verarbeitete Tellurwismuth selenhaltig war, Selen, und nicht selten geringe Mengen von Calcium, Mangan, Eisen und Gold. Die geeignete Art der Reindarstellung des Tellurs wird weiter unten besprochen werden. — Man kann auch auf die Weise verfahren, dass man das gepulverte Erz mit seinem gleichen Gewichte kohlen-sauren Kalis oder Natrons mengt und mit Oel zu einem steifen Teige anrührt. Dieser wird alsdann in einem gut bedeckten Tiegel zuerst vorsichtig erhitzt, um das Uebersteigen der Masse zu verhüten, bis die Masse verkohlt ist; hierauf steigert man die Temperatur bis zum Weissglühen, pulvert die im bedeckten Tiegel erkaltete Masse möglichst rasch und behandelt dieselbe dann ebenso, wie bereits oben angegeben wurde.

Um das Tellur aus dem Tellursilber, welches etwa 35 Proc. Tellur, 61 bis 46 Proc. Silber und 1 bis 18 Proc. Gold enthält, abzuscheiden, bedient man sich einer Kugelhöhre mit zwei etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll von einander entfernten Kugeln. In der ersten Kugel erhitzt man das Tellursilber, während ein Strom von Chlorgas hindurchgeleitet wird. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis das in der ersten Kugel zurückbleibende Chlorsilber durchsichtig und ohne ungelösten Rückstand



fliesst. Das gebildete Tellurchlorid destillirt in die zweite Kugel über; das entweichende Chlorgas wird durch Wasser geleitet und giebt an dieses Chlorschwefel, Chlorselen, so wie eine Spur Chlorantimon und Tellurchlorid ab. Nach dem Zerschneiden der Röhre zwischen den beiden Kugeln löst man das Tellurchlorid in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf und schlägt das Tellur aus dieser Auflösung durch zweifach-schwefligsaures Alkali nieder (Berzelius). — Oder man zerreibt das zerkleinerte Tellursilber mit Wasser, mengt 1 Thl. des Pulvers mit 1 Thl. Salpeter und  $1\frac{1}{2}$  Thln. kohlensaurem Kali, erhitzt die Masse im Silbertiegel bis zum beginnenden Glühen, so lange bis die anfänglich schwarze Farbe in Rothgrau übergegangen ist; glüht alsdann und wäscht die erkaltete Masse mit Wasser aus, wobei das Silber im reinen Zustande zurückbleibt. Das Filtrat wird bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit einer grossen Menge Kohlenpulver vermischt und zur Trockne verdampft, worauf man die Masse in einem bedeckten Tiegel glüht und die geglühte Masse gerade so behandelt, wie bei der Darstellung aus Tellurwismuth angegeben wurde (Berzelius). — Man kann auch das feingepulverte Erz in starker chlorfreier Salpetersäure auflösen, das Silber durch Chlorwasserstoffsäure aus der Auflösung niederschlagen und die Flüssigkeit, zur Entfernung der Salpetersäure, zur Trockne verdampfen. Hierauf löst man den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt das Tellur aus dieser Auflösung durch schwefligsaures Alkali. — Diese letztere Methode eignet sich auch zur Gewinnung des Tellurs aus dem Tellurblei, wenn man das Blei durch Schwefelsäure ausfällt (Mitscherlich).

Zur Gewinnung des Tellurs im Grossen aus den siebenbürgischen Golderzen verfährt man nach dem Vorschlage von A. Löwe<sup>1)</sup> in folgender Weise: Die in einen feinen Schlich verwandelten Erze werden zur Entfernung der kohlensauren Salze mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogen. Nach dieser Behandlung trägt man den Schlich nach und nach in das dreifache Gewicht concentrirter Schwefelsäure, welche sich in einem gusseisernen Kessel befindet. Die Einwirkung erfolgt sogleich; man erhitzt so lange, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Hierauf bringt man die zersetzte Masse in einen bleiernen Kasten, welcher chlorwasserstoffsäurehaltiges Wasser enthält, um das vorhandene Silber zu fällen und die tellurige Säure in Lösung zu halten. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, zieht man die klare Flüssigkeit ab, schlägt das darin enthaltene Tellur durch metallisches Zink nieder und wäscht mit heissem Wasser aus. Zur Entfernung des Zinks digerirt man den Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wäscht nochmals mit Wasser ab und trocknet denselben. Das so dargestellte Tellur enthält Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei. Diese Verunreinigungen würden grossen Theils vermieden, wenn man als Fällungsmittel schweflige Säure anstatt des Zinks anwenden würde (A. Löwe).

Man kann auch die Erze mit Königswasser behandeln, darf aber dann die Salpetersäure nur nach und nach und nur in solcher Menge zusetzen, dass dieselbe vollständig zersetzt wird. Wenn die Masse ganz weiss geworden und die Salpetersäure verjagt ist, setzt man etwas Schwefelsäure hinzu, um sicher zu sein, dass alles Blei aus-

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber., Bd. X, S. 727; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 231.

gefällt ist; gleichzeitig giebt man auch, um die Abscheidung der tellurigen Säure zu verhüten, etwas Weinsteinsäure und hierauf das doppelte Volumen Wasser hinzu. Nachdem die vollkommen erkaltete Masse filtrirt worden ist, schlägt man aus dem Filtrate durch Eisenvitriol das Gold und aus der davon abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit durch schwefligsaures Alkali das Tellur nieder. — Oder man mengt den von der Gangart durch Chlorwasserstoffsäure befreiten Schlich mit dem doppelten Gewichte sauren schwefelsauren Kalis, giebt dieses Gemenge in einen hessischen Tiegel ein, welcher das vier- bis sechsfache Gewicht schmelzenden zweifach-schwefelsauren Kalis enthält, und erhält das Ganze so lange in Fluss, bis die Masse nicht mehr schäumt, und ganz weiss geworden ist. Hierauf giesst man die geschmolzene Salzmasse von dem auf dem Boden des Tiegels befindlichen Goldregulus ab, löst die in dem Tiegel noch zurückgebliebene Salzmasse in schwefelsäurehaltigem Wasser auf und bringt die ausgegossene Salzmasse unter Zusatz von etwas Schwefelsäure dazu. Nachdem man von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt hat, schlägt man aus dem Filtrate das Silber durch Chlorwasserstoffsäure und aus der von dem Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe durch Eindampfen concentrirt worden ist, durch schwefligsaures Alkali das Tellur nieder.

Um das Tellur aus tellurhaltigen Flüssigkeiten wieder zu gewinnen, leitet man, nach Wöhler <sup>1)</sup>, Chlorgas hindurch, oder behandelt die Masse mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure und fällt das Tellur aus dem abgedampften Filtrate durch schweflige Säure. Die von dem Tellur abfiltrirte Flüssigkeit wird wieder eingedampft und nochmals mit schwefliger Säure behandelt, da in der Regel beim ersten Male nicht die ganze Menge des Tellurs gefällt wird.

Bei der Fällung des Tellurs aus seinen Auflösungen durch schweflige Säure darf die zu fallende Auflösung keine Salpetersäure enthalten, sie muss ferner stark sauer sein, so dass schwefligsaures Alkali keinen weissen Niederschlag darin bewirkt, und sie muss endlich die hinlängliche Concentration besitzen. Um jedenfalls das Tellur vollständig abzuscheiden, ist es nöthig, die Flüssigkeit so lange zu erhitzen, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollständig verschwunden ist. Das so abgeschiedene Tellur bildet ein schwarzgraues voluminöses Pulver, welches beim Trocknen bedeutend zusammenschrumpft und sich dabei etwas oxydirt. Daher backt es beim Erhitzen anfangs nur zusammen, und schmilzt erst dann zu Metallkörnern zusammen, wenn die Temperatur hoch genug ist, um auch die tellurige Säure zu schmelzen.

Um das Tellur von gleichzeitig mit ausgeschiedenem Selen zu befreien, löst man das selenhaltige Metall in Salpetersäure oder in Königswasser auf, versetzt die Lösung, wenn sie nicht viel freie Salpetersäure enthält, noch mit Salpetersäure, neutralisirt mit überschüssigem kohlensauren Natron, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen. Die geschmolzene, aus tellursaurem und selensaurem Salz bestehende Masse wird in Wasser gelöst; aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung schlägt man durch salpetersauren Baryt die Selensäure nieder. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 69; Jahresber. v. Liebig und Kopp 1852, S. 598.

selsauren Baryts dampft man das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure ab, wobei sich die Tellursäure in tellurige Säure verwandelt und schlägt alsdann das Tellur durch schweflige Säure nieder (H. Rose). Nach Wöhler lässt sich das Tellur durch Destillation in Wasserstoffgas noch von den letzten Spuren von Selen befreien, die auf andere Weise gar nicht nachweisbar sind.

Von verunreinigenden fremden Metallen befreit man das Tellur durch Destillation. Da jedoch die Destillation des Tellurs, wegen der geringen Flüchtigkeit desselben, erst in hoher Temperatur erfolgt, so bringt man das Metall in ein Porcellanschiffchen, welches man in eine schwach geneigte Porcellanröhre einführt, und erhitzt es darin in einem Strome von Wasserstoffgas zum heftigen Rothglühen. Das in Dampfform verwandelte Tellur verdichtet sich in den kälteren Theilen der Röhre theils zu grösseren Klumpen theils zu kleineren Tropfen oder auch zu glänzenden Krystallen. Am schönsten erhält man das Tellur, wenn man es im Wasserstoffstrome umschmilzt und allmählig erkalten lässt (Bérgzelius).

Das Tellur ist im reinen Zustande ein silberweisser stark glänzender metallischer Körper, welcher grosse Neigung besitzt zu krystallisiren. Es krystallisirt im hexagonalen Systeme; die gewöhnlichste Form ist ein spitzes Rhomboëder; ausserdem treten auch sechseitige Tafeln und stumpfe Romboëder auf. Nach H. Rose scheidet sich das Tellur bei freiwilliger Zersetzung einer Lösung von Tellurkalium in sechseitigen Säulen mit rhomboëdrischer Zuspitzung ab. Es ist in hohem Grade spröde; seine Fähigkeit Wärme und Elektricität zu leiten ist verhältnissmässig gering. Das specifische Gewicht beträgt 6,2578 (Bérgzelius), 6,343 (Reichenstein); A. Löwe fand dasselbe bei dem im Wasserstoffstrome destillirten und geschmolzenen Tellur = 6,18. Das Tellur schmilzt bei ungefähr 400°C. und lässt sich in sehr hoher Temperatur destilliren. An der Luft erhitzt entzündet es sich und brennt mit intensiv blauer grün gesäumter Flamme unter Entwicklung eines dicken weissen Rauches von telluriger Säure und unter Verbreitung eines schwach säuerlichen eigenthümlichen Geruches; der Geruch nach faulendem Rettig rührt von einem Selengehalte her. Der Dampf des Tellurs besitzt eine grüngelbe dem Chlorgas ähnliche Farbe. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Tellur leicht zu telluriger Säure oxydirt; Chlorwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung; bei Behandlung des Tellurs mit Königswasser erhält man neben telluriger Säure auch etwas Tellursäure. Von concentrirter heisser Schwefelsäure wird das Tellur unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von telluriger Säure aufgelöst. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Tellur in geringer Menge zu einer rothen Lösung auf, und scheidet sich aus derselben beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Beim Schmelzen des Tellurs mit Salpeter erhält man tellursaures Kali. — Von einer sehr concentrirten siedenden Lösung von Kalihydrat wird das Tellur zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst, welche Tellurkalium und tellurigsames Kali enthält. Beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser verschwindet jedoch die rothe Farbe wieder unter Abscheidung von Tellur, indem das Kalium des Tellurkaliums in der Kälte reducirend auf die tellurige Säure wirkt. Beim Schmelzen des Tellurs mit kohlensaurem Kali entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure Tellurkalium und tellurigsames Kali; übergiesst man die ge-



schmolzene Masse mit Wasser, so scheidet sich ebenfalls Tellur daraus ab. — In chemischer Beziehung bildet das Tellur das vollkommene Analogon des Schwefels und Selen, indem dasselbe mit anderen Elementen Verbindungen eingeht, welche mit den entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen vollkommen übereinstimmen. So bildet das Tellur namentlich mit Wasserstoff und den Metallen Verbindungen, worin es die Rolle eines elektronegativen Elementes spielt. Es sind dies die Tellurete (s. d. Art. S. 537). Gr.

**Tellur, Erkennung und Bestimmung.** Die in der Natur vorkommenden Tellurverbindungen sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Salpetersäure. Die künstlich dargestellten Tellurverbindungen, namentlich die tellurigsauen und tellursauen Salze sind zum Theil in Wasser meistens aber in Chlorwasserstoffsäure löslich. Die in Wasser löslichen Tellurmetalle zersetzen sich sehr rasch an der Luft unter Abscheidung von metallischem Tellur. Vor der äusseren Löthrohrflamme geben die Tellurmetalle ein Sublimat von telluriger Säure.

Die tellurige Säure löst sich im wasserhaltigen Zustande in Säuren leicht auf; aus der Salpetersäurelösung setzt sich nach einiger Zeit wasserfreie tellurige Säure ab. In den nicht zu sauren Auflösungen der tellurigen Säure in Säuren besonders in Chlorwasserstoffsäure erzeugt Wasser einen Niederschlag von wasserhaltiger telluriger Säure. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure besitzt eine gelbe Farbe. Die Tellursäure unterscheidet sich von der tellurigen Säure durch ihre grössere Auflöslichkeit in Wasser. Die Salze beider Säuren unterscheiden sich leicht dadurch, dass die Tellursäure-Salze beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, was bei den Salzen der tellurigen Säure nicht der Fall ist; ferner sind ihre Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure nicht gelb sondern farblos, und werden nicht wie die entsprechenden Lösungen der tellurigsauen Salze durch Wasser gefällt, auch wenn nur wenig freie Chlorwasserstoffsäure darin vorhanden ist. — Schwefelwasserstoff erzeugt in den sauren Auflösungen der tellurigen Säure sogleich, in den Lösungen der Tellursäure erst nach einigem Stehen in einem verschlossenen Gefäss an einem warmen Orte einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur. Quantitativ bestimmt man das Tellur in den meisten Fällen im metallischen Zustande. Hat man das Tellur als tellurige Säure in einer Auflösung, wie dies stets der Fall ist, wenn man die Erze mit Salpetersäure behandelt hat, so bestimmt man dasselbe quantitativ am besten in der Weise, dass man die tellurige Säure durch schweflige Säure reducirt; das ausgeschiedene metallische Tellur wird auf einem gewogenen Filter bei gelinder Hitze sorgfältig getrocknet, und wenn keine Gewichtsveränderung mehr stattfindet, dem Gewichte nach bestimmt. In den meisten Fällen wendet man anstatt der schwefligen Säure eine Auflösung von schwefligsaurem Ammoniumoxyd oder Natron zur Reduction an. Reagirt die Auflösung der tellurigen Säure resp. ihrer Verbindung mit Basen nicht sauer, so fügt man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass sich der anfänglich gebildete Niederschlag von telluriger Säure in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure wieder auflöst. Es ist ferner rathsam, die Flüssigkeit vor dem Zusatze des Reductionsmittels möglichst zu concentriren, da in diesem Falle die

Ausscheidung des Tellurs schneller und vollständiger erfolgt, als aus einer verdünnteren Lösung. Die so vorbereitete Auflösung wird in einem Kolben erwärmt, ohne sie jedoch bis zum Kochen zu bringen, und alsdann nach und nach mit der Lösung des schwefligsauren Alkalis versetzt. Das Tellur scheidet sich dabei sofort als ein schwarzes voluminöses Pulver ab — Nimmt man die Reduction durch schweflige Säure vor, so digerirt man die hinlänglich concentrirte Flüssigkeit, nach Berzelius, mehrere Tage an einem warmen Orte in einer verkorkten Flasche mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure und filtrirt hierauf ab, während die Flüssigkeit noch nach schwefliger Säure riecht. Man muss hierbei die Vorsicht gebrauchen, zuerst die klare Flüssigkeit durchs Filter zu giessen und das metallische Tellur in der Flasche mit schweflige Säure enthaltendem Wasser auszuwaschen, bevor man dasselbe aufs Filter bringt. Man darf niemals unterlassen, das saure Filtrat nochmals zu erwärmen und schwefligsaures Alkali oder schweflige Säure hinzuzusetzen, um sicher zu sein, dass alles Tellur ausgefällt ist. — Da die Gegenwart von Salpetersäure das erhaltene Resultat unsicher macht, indem dieselbe leicht wieder einen Theil des reducirten Tellurs oxydiren kann, so muss dieselbe jedesmal durch Chlorwasserstoffsäure entfernt werden. — Ist die tellurige Säure in Schwefelsäure aufgelöst, so kann man dieselbe auch auf die Weise bestimmen, dass man die Auflösung zur Trockne abdampft, die trockene Masse in einem Platintiegel zum Schmelzen erhitzt und die Schwefelsäure dabei verflüchtigt. Die tellurige Säure bleibt hierbei als weisse krystallinische Masse zurück. Natürlich darf die Auflösung in diesem Falle keine Chlorwasserstoffsäure enthalten.

Ist das zu bestimmende Tellur als Tellursäure in der Auflösung enthalten, so verwandelt man dieselbe durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure, bis keine Chlorentwicklung mehr stattfindet, in tellurige Säure und verfährt dann nach der soeben mitgetheilten Weise. — Nach Berzelius<sup>1)</sup> kann man die Tellursäure auch unmittelbar in der Auflösung der tellursauren Salze als basisch-tellursaures Silberoxyd bestimmen. Man versetzt die Auflösung zu dem Ende mit einem geringen Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt ab, löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in Ammoniak auf, dampft die Flüssigkeit zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks ab, bringt das abgeschiedene basische Salz auf ein gewogenes Filter, trocknet dasselbe vorsichtig und wiegt. Der Niederschlag besteht aus 79,8 Thln. Silberoxyd und 20,2 Thln. Tellursäure.

Um die tellurige Säure und die Tellursäure von den Oxyden der durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle zu trennen, schlägt man das Tellur am besten, nach dem im Vorhergehenden mitgetheilten Verfahren durch schweflige Säure oder schwefligsaures Alkali aus der Auflösung nieder. — Man kann indessen die tellurige Säure aus einer sauren verdünnten Auflösung auch durch Schwefelwasserstoff niederschlagen, und das gebildete Schwefeltellur abfiltriren. Da dem Niederschlage leicht überschüssiger Schwefel mechanisch beigemengt sein kann, so digerirt man das Schwefeltellur noch feucht sammt dem Filter mit Königswasser, bis der ausgeschiedene Schwefel eine rein gelbe Farbe zeigt. Nach dem Abfiltriren entfernt man aus

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXXII, S. 598.

dem Filtrate die Salpetersäure und reducirt die gebildete tellurige Säure auf oben erwähnte Weise. — Will man die Salpetersäure ganz vermeiden, so oxydirt man das Schwefeltellur durch chloresiges Kali und Chlorwasserstoffsäure. — Hat man es mit Tellursäure zu thun, so muss diese zuvor durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in tellurige Säure übergeführt werden, weil die Tellursäure durch Schwefelwasserstoffgas nur sehr langsam und unvollständig gefällt wird.

Von den Oxyden der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium unlöslich sind, trennt man die tellurige Säure und Tellursäure durch Schwefelammonium. Die mit Ammoniak übersättigte Auflösung wird mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium längere Zeit bei sehr gelinder Wärme digerirt. Der hierbei entstehende Niederschlag enthält sämtliche übrigen Schwefelmetalle, während das Schwefeltellur in Schwefelammonium gelöst bleibt. Aus dieser Auflösung schlägt man es durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure nieder, filtrirt ab, oxydirt den Niederschlag und bestimmt aus der Lösung das Tellur, wie oben gezeigt wurde. — Diese Methode ist auch bei der Trennung der tellurigen Säure von Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Zinkoxyd und Manganoxydul anwendbar. — Von Silberoxyd kann die tellurige Säure einfach auf die Weise getrennt werden, dass man das Silber aus der verdünnten Lösung als Chlorsilber niederschlägt und die in dem Filtrate enthaltene tellurige Säure auf die oben beschriebene Weise reducirt.

Zur Trennung des Tellurs von den meisten Metallen eignet sich besonders folgende Methode. Man bringt eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in eine Kugelhöhle und leitet während des Erwärmens einen Strom von Chlorgas darüber. Hierbei destillirt das gebildete Chlortellur ab, während die Chlorverbindungen der übrigen Metalle, wenn dieselben nicht flüchtig sind, zurückbleiben. Das gebildete Chlortellur, welches bei starkem Chlorstrome Tellurchlorid, bei schwächerem Strome und stärkerem Erwärmen dagegen Tellurchlorür ist, leitet man in eine Flasche mit Wasser, welches einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erhalten hat. Das Tellurchlorid löst sich vollständig klar, das Chlorür aber unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages von metallischem Tellur auf. Wenn die Entwicklung von Chlortellur aufgehört hat, lässt man das Ganze erkalten, führt die beim längeren Durchleiten des Chlorgases etwa gebildete Tellursäure in tellurige Säure über und reducirt letztere auf bekannte Weise.

Eine andere Methode der Trennung des Tellurs von Metallen, welche gleichfalls in den meisten Fällen anwendbar ist, besteht darin, dass man eine gewogene Menge der gepulverten Verbindung mit 3 Thln. trockenem kohlensauren Natron und 3 Thln. Schwefel mengt, und das Gemenge in einem gut bedeckten Porcellantiegel über der Berzelius'schen Lampe schmilzt. Sobald der überschüssige Schwefel verdampft und der Tiegelinhalt vollkommen geschmolzen ist, lässt man den Tiegel erkalten, und bringt denselben in ein Becherglas mit Wasser. Die mit dem Tellur verbunden gewesenen Metalle bleiben als Schwefelverbindungen ungelöst zurück, während Schwefeltellur und Schwefelnatrium in Lösung gehen. Das Schwefeltellur wird daraus durch verdünnte Säuren niedergeschlagen und zur Bestimmung des Tellurs auf erwähnte Weise behandelt.



Die Trennung des Tellurs von Antimon, Zinn und Arsen kann durch schwefligsaures Alkali bewerkstelligt werden.

Zur Trennung des Tellurs von Selen, wenn beide gemeinschaftlich durch schweflige Säure gefällt worden sind, behandelt man das Gemenge mit Salpetersäure, oder mit Königswasser, oder auch mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali, neutralisirt die Lösung nach erfolgter Oxydation mit überschüssigem kohlensauren Natron, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen. Diese geschmolzene Masse wird alsdann mit salpetersaurem Alkali bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen und in Wasser aufgelöst. Aus der mit Salpetersäure versetzten Auflösung schlägt man die Selensäure durch salpetersauren Baryt nieder und reducirt aus dem Filtrate des selen-sauren Baryts, worin die Tellursäure aufgelöst ist, das Tellur auf bekannte Weise. — Befinden sich selenige und tellurige Säure in Auflösung neben einander, so dampft man zur Trockne ab und behandelt die trockene Masse nach der soeben angeführten Methode.

Zur Trennung des Tellurs von Selen und Schwefel verfährt man, nach A. Oppenheim <sup>1)</sup>, folgendermaassen. Das fein gepulverte Gemenge wird mit einer Cyankaliumlösung 8 bis 12 Stunden lang digerirt, wobei sich Selen und Schwefel auflösen, während das Tellur zum grössten Theil ungelöst bleibt. Nach dem Abfiltriren des letzteren schlägt man das Selen durch Chlorwasserstoffsäure nieder und bestimmt dasselbe dem Gewicht nach. Das saure Filtrat versetzt man mit schwefligsaurem Alkali und vereinigt das nach Verlauf von 24 Stunden ausgeschiedene Tellur mit dem bei der Behandlung mit Cyankalium ungelöst gebliebenen Antheile, und bestimmt das Gewicht der ganzen Menge. Der Schwefel wird aus dem Verluste bestimmt. Sind noch Metalle gleichzeitig zugegen, welche sich wie Eisen oder Kupfer ebenfalls in Cyankalium auflösen, so löst man die Verbindung zuerst in Säuren und trennt Selen und Tellur von diesen Metallen durch Digeriren mit Schwefelammonium und verfährt alsdann mit dem beim Abdampfen des Filtrats erhaltenen Rückstande nach der soeben angegebenen Methode.

Gr.

Telluräthyl s. unter Tellurradicale, organ. S. 540.

Telluraldin. Eine dem Selenaldin (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 422) analoge Tellurverbindung ist noch nicht dargestellt.

Telluramyl s. unter Tellurradicale, organ. S. 545.

Tellurblei, syn. Blättertellur.

Tellurblei, Altail, hexaëdrisches Tellur,  $Pb\ Te$ , nach G. Rose <sup>2)</sup>, mit etwas Silber von beigemengtem Tellursilber herrührend, findet sich derb auf der Grube Sawodinski am Altai, soll anscheinend rechtwinkligen dreifachen Blätterdurchgang zeigen, hat unebenen Bruch, ist zinnweiss, gelblich anlaufend, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, hat die Härte = 3,0, das specif. Gewicht = 8,159. Vor dem Löthrohre erhitzt färbt es die Flamme blau, schmilzt in der Reductionsflamme zu einer Kugel, welche sich bis auf ein klei-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 308; Chem. Centralbl. f. 1861, S. 108; Jahresb. v. Liebig u. Kopp f. 1860, S. 624. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 68.

nes Silberkorn verflüchtigt, während sich um die Probe ein metallisch glänzender Ring von Tellurblei, und in grösserer Entfernung ein bräunlichgelber Beschlag bildet, der sich beim Daraufblasen verflüchtigt die Löthrohrflamme blau färbend. In der Oxydationsflamme breitet sich die Probe auf der Kohle aus und giebt mehr bräunlichen, weniger weissen Beschlag. K.

**Tellurbromide.** Brom und Tellur vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung. Es sind zwei Verbindungen dieser Elemente bekannt, das Tellurbromid,  $\text{TeBr}$ , und das Tellursuperbromür,  $\text{TeBr}_2$ .

#### Tellurbromid.

**Tellurbromür (Berzelius).** Formel:  $\text{TeBr}$ . Diese Verbindung wird erhalten, wenn man ein Gemisch von Tellursuperbromür mit feingepulvertem metallischem Tellur der Destillation unterwirft. Das Tellurbromid geht dabei als violetter Dampf über, welcher sich zu feinen schwarzen Krystallnadeln verdichtet. Es ist leicht schmelzbar und zeigt beim Erkalten keinen besonderen Glanz. Wasser zersetzt dasselbe unter Bildung von telluriger Säure (Berzelius).

#### Tellursuperbromür.

**Tellurbromid (Berzelius).** Formel:  $\text{TeBr}_2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in eine mit Eis abgekühlte an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre Brom, und setzt unter öfterem Umrühren fein gepulvertes Tellur hinzu unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren. Wenn sich alles Tellur aufgelöst hat, dampft man das überschüssige Brom im Wasserbade ab (Berzelius). — Nach v. Hauer <sup>1)</sup> stellt man grössere Mengen von Tellursuperbromür vortheilhaft auf folgende Weise dar: Man übergiesst in einem verschliessbaren Kolben Stückchen Tellur mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, setzt alsdann Brom zu und lässt den Kolben verschlossen so lange stehen, bis das Brom verschwunden ist. Die Einwirkung des Broms erfolgt hierbei fast ohne Erhitzung; die Verbindung erfolgt rasch, besonders wenn man den Kolben von Zeit zu Zeit umschwenkt. Durch Verdampfen der rubinrothen Lösung im Wasserbade erhält man das Tellursuperbromür im trockenen Zustande. — Es bildet eine feste rothgelbe Masse, welche schon bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelrothen durchsichtigen beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmilzt. Die Verbindung lässt sich unzersetzt sublimiren und bildet dann blassgelbe Krystallnadeln. Von wenig Wasser wird dieselbe unverändert mit gelber Farbe aufgelöst; diese Lösung wird beim Verdünnen farblos, indem die Verbindung dabei in tellurige Säure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Dampft man diese Lösung des Superbromürs in Wasser über Schwefelsäure ab, so scheidet sich wasserhaltiges Superbromür in rubinrothen Krystallen ab (Berzelius). — Das Tellursuperbromür bildet mit Bromalkalimetallen zinnoberrothe Doppelbromüre.

**Kalium-Tellursuperbromür, Kalium-Tellurbromid.** Formel:  $\text{KBr} + \text{TeBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindung wurde zuerst von Berze-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 98; Chem. Centralbl. 1857, S. 904.

lius durch Verdampfen der gemischten Lösungen von Tellursuperbromür und Chlorkalium dargestellt. Nach v. Hauer stellt man dieselbe jedoch reiner, namentlich frei von Chlorkalium, auf folgende Weise dar. Man bringt fein gepulvertes Tellur und Bromkalium in äquivalenter Menge in einen Kolben und setzt so viel Wasser hinzu, bis das Bromkalium vollständig gelöst ist. Hierauf trägt man das Brom in kleinen Antheilen unter öfterem Umschwenken des Kolbens ein und lässt den letzteren verschlossen so lange stehen, bis alles Brom verschwunden ist. Die entstandene dunkelrothe Lösung wird zur Entfernung des etwa überschüssigen Broms längere Zeit erwärmt, dann von dem entstandenen gelblichen Bodensatze abfiltrirt und erkalten gelassen, wobei sich das Salz in Krystallen abscheidet. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnten Lösung über Schwefelsäure erhält man Krystalle, welche nicht selten die Grösse von einem halben Zoll Durchmesser erreichen. — Die Krystalle sind undurchsichtig, von dunkelrother Farbe und lebhaftem Glanze; an trockener Luft verwittern sie oberflächlich und färben sich gelb. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich. Beim Erhitzen verliert das Salz sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen; das entwässerte Salz ist orangegelb; bei stärkerem Erhitzen entweicht Tellursuperbromür. Gr.

**Tellurchloride.** Es sind zwei Verbindungen des Tellurs mit Chlor bekannt: das Tellurchlorür oder Tellurchlorid,  $\text{TeCl}$ , und das Tellursuperchlorür,  $\text{TeCl}_2$ .

#### Tellurchlorid.

**Tellurchlorür (Berzelius).** Formel:  $\text{TeCl}$ . Diese Verbindung destillirt beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Theilen Tellursuperchlorür und fein gepulvertem metallischem Tellur über (Berzelius). Sie entsteht ferner, nach H. Rose, wenn man über stark erhitztes Tellur oder natürliches Tellursilber einen schwachen Strom von Chlorgas leitet. Von beigemengtem Tellursuperchlorür, welches in geringerem Grade flüchtig ist, trennt man es durch partielle Destillation. — Das Tellurchlorid bildet eine schwarze nicht krystallinische Masse von erdigem Bruche; es schmilzt leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit und ist weit flüchtiger als das Superchlorür. Der Dampf desselben ist purpurfarbig so lange das Gefäss, worin es destillirt wird, noch mit Luft gefüllt ist; später nimmt derselbe eine gelbe Farbe an. Die Verbindung raucht nicht an der Luft, zieht aber Feuchtigkeit an; durch Einwirkung einer grösseren Menge Wassers färbt sich das Tellurchlorid unter Bildung von telluriger Säure milchweiss; von Chlorwasserstoffsäure wird dasselbe zerlegt, indem sich die Hälfte des Tellurs im metallischen Zustande abscheidet, während die andere Hälfte als tellurige Säure in der Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. — Es lässt sich mit Tellur und mit Tellursuperchlorür in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

#### Tellursuperchlorür.

**Tellurchlorid (Berzelius).** Formel:  $\text{TeCl}_2$ . Diese Verbindung wird erhalten, wenn man metallisches Tellur so lange in einem Strome von Chlorgas gelinde erhitzt, bis eine dunkelgelbe klare Flüssigkeit entstanden ist. Beim Erkalten wird dieselbe hellgelb



und krystallisirt im Augenblick des Erstarrens zu einer weissen Masse. Das Tellursuperchlorür schmilzt leicht zu einer gelben in der Nähe des Siedepunktes dunkelrothen Flüssigkeit, ist nicht sehr flüchtig und verwandelt sich bei starker Hitze in einen dunkelgelben Dampf. Es zerfliesst sehr leicht an feuchter Luft und wird von kaltem Wasser unter Abscheidung von basischem Salze und wasserhaltiger telluriger Säure zersetzt. Von kochendem Wasser wird es aufgelöst; aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten wasserhaltige tellurige Säure; von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es unverändert aufgelöst.

Beim Vermischen der Auflösung des Tellursuperchlorürs mit einer Lösung von Chlorammonium oder Chlorkalium erhält man beim Verdampfen Doppelsalze in citronengelben Octaëdern. — Eine Doppelverbindung von Chloraluminium mit Tellursuperchlorür von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Cl}_3 + \text{TeCl}_2$  erhält man, nach R. Weber <sup>1)</sup>, durch Zusammenschmelzen der beiden Chlorverbindungen. Die Reindarstellung ist jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft. Ein Ueberschuss von Chloraluminium wird durch gelindes Erhitzen entfernt. Die Doppelverbindung ist eine gelblichweisse leicht schmelzbare und in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliche Masse. Bis nahe zu ihrem hochliegenden Siedepunkte erhitzt, zersetzt sich die Verbindung theilweise und hinterlässt einen an Tellur reicheren Rückstand. — Das Tellursuperchlorür absorbiert, nach Espenschied <sup>2)</sup>, ruhig selbst ohne besonders abgekühlt zu sein Ammoniakgas, schwillt dabei auf und verwandelt sich in eine grüngelbe luftbeständige Masse von Tellursuperchlorür-Ammoniak,  $\text{TeCl}_2 + 2\text{NH}_3$ . Mit Wasser in Berührung zerfällt dieselbe in tellurige Säure und Chlorammonium; beim Erhitzen entwickelt sich daraus unter Abscheidung von Tellur Chlorammonium, Chlorwasserstoff und Stickstoff.

Gr.

Tellureisen, tellurisches Eisen, wird das als Mineral vorkommende Eisen im Gegensatz zu dem Meteoreisen genannt. K.

Tellurerze heissen diejenigen Minerale, welche Verbindungen des Tellurs darstellen, wie das Schrifttellur oder der Sylvanit, das Blättertellur oder der Nagyagit, das Tellurwismuth, Tellurblei, Tellur Silber, Tellurgoldsilber.

K.

Tellurete, Telluride, Tellurmetalle zum Theil. Unter Tellureten versteht man im weitesten Sinne des Wortes sämtliche Verbindungen, in welchen das Tellur als elektronegativer Bestandtheil auftritt. Sie sind das vollständige Analogon der Sulfide und zerfallen ihrem chemischen Charakter nach wie diese in Säuren und Basen. Erstere heissen Telluride oder Tellurosäuren, letztere Tellurete im engeren Sinne oder Tellurobasen. Die Tellurete im weiteren Sinne besitzen ganz den Charakter der correspondirenden Sauerstoffverbindungen; gehört eine Sauerstoffverbindung zur Classe der Säuren, so ist auch die entsprechende Tellurverbindung eine Tellurosäure, und gehört die erstere in die Classe der Sauerstoffbasen, so ist auch die entsprechende Tellurverbindung eine Tellurobase. Durch Vereinigung der Tellurosäuren mit Tellurobasen entstehen die Tellurosalze.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 318.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 430.

Man kennt bis jetzt bloss eine einzige Verbindung eines Metall-  
oïdes mit Tellur, worin letzteres als elektronegatives Glied auftritt, es  
ist dies der Tellurwasserstoff (siehe diesen Artikel). — Die Tellur-  
metalle sind im Allgemeinen noch verhältnissmässig wenig bekannt.  
Nur wenige derselben treten fertig gebildet in der Natur auf (s. Art.  
Tellurerze). Im festen und trockenen Zustande stellen die Tellur-  
metalle meistens graue metallglänzende poröse Massen dar.

Die Tellurete der Alkalimetalle bilden sich nach Davy durch  
unmittelbares Erhitzen der beiden Elemente unter Feuererscheinung.  
Man stellt dieselben nach Berzelius durch Erhitzen von telluriger  
Säure mit Kohle und Aetzkali oder kohlensaurem Alkali dar. Sie  
lösen sich in Wasser mit rother Farbe auf; ihre Lösung entfärbt  
sich an der Luft unter Abscheidung von metallischem Tellur; Säuren  
entwickeln daraus Tellurwasserstoff. — Die Tellurete der Erdmetalle  
und der Schwermetalle entstehen sowohl durch directes Zusammen-  
schmelzen von Tellur mit den betreffenden Metallen, als auch durch  
Erhitzen der entsprechenden tellurigsauen und tellursauen Salze in  
einem Strome von Wasserstoffgas. Diese letztere Methode lässt sich  
auch, nach Oppenheim, zur Darstellung der Alkalimetalltellurete an-  
wenden. Auch durch Fällern von Metalloxydsalzlösungen mittelst Tellur-  
wasserstoff werden manche Tellurmetalle erhalten.

Das von Wöhler dargestellte Telluraluminium entwickelt, in  
Wasser geworfen, mit Heftigkeit Tellurwasserstoff; die Tellurete der  
Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und erleiden keine Zersetzung  
durch dasselbe. Durch Chlorwasserstoffsäure werden dieselben zum  
grossen Theile unter Entwicklung von Tellurwasserstoff zersetzt. —  
Salpetersäure bewirkt die Oxydation zu tellurigsauen Salzen; durch  
Behandlung mit Königswasser entsteht ein Gemenge von tellurigsau-  
rem und tellursauem Salze. — Chlorgas erzeugt mit den Tellurme-  
tallen besonders beim Erwärmen Chlortellur und Chlormetalle.

Tellur fällt aus manchen Metalllösungen Tellurmetalle; so bildet  
sich beim Kochen von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfervitriol  
mit Tellur mit oder ohne Zusatz von schwefliger Säure Tellurkupfer;  
aus Silberlösung fällt Tellur Tellursilber (Parkmann<sup>1)</sup>).

Oppenheim<sup>2)</sup> hat mehrere Verbindungen des Tellurs mit Antimon  
und Arsen dargestellt, indem er die betreffenden Elemente in passenden  
Aequivalentverhältnissen in einem Strome von Wasserstoffgas zusam-  
menschnolz. Zweifach-Tellurantimon,  $\text{SbTe}_2$ , ist eine metall-  
glänzende spröde Masse mit deutlichen Flächendurchgängen. — Drei-  
fach-Tellurantimon,  $\text{SbTe}_3$ , ist eine stark metallglänzende Masse  
von hellstahlgrauer bis zinnweisser Farbe mit ausgezeichneten Spal-  
tungsflächen; in dünneren Blättchen zeigt die Verbindung Geschmei-  
digkeit. — Zweifach-Tellurarsen,  $\text{AsTe}_2$ , bildet eine spröde me-  
tallglänzende fast weisse Masse von undeutlich krystallinischem Ge-  
füge. — Dreifach-Tellurarsen,  $\text{AsTe}_3$ , zeigt ein deutlich nadel-  
förmiges krystallinisches Gefüge; bisweilen finden sich in Blasenräumen  
isolirte Prismen auskrystallisirt. Gr.

Tellurfluorid, Tellursuperfluorür,  $\text{TeF}_2$ , entsteht durch  
Auflösen der tellurigen Säure in Fluorwasserstoffsäure. Diese Auflösung

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1862, S. 814; Inaugural-Dissertation Göttingen 1861. —

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 277.

giebt beim Verdampfen im Wasserbade einen farblosen Syrup, aus welchem sich beim Erkalten milchweisse Wäzchen absetzen, die wahrscheinlich Oxyfluorid sind. Gr.

Tellurglanz, syn. Blättertellur.

Tellurgold, syn. Sylvanit (s. S. 448).

Tellurgoldsilber, Petzit,  $\text{AuTe} + 4\text{AgTe}$ , nach der Analyse von Petz <sup>1)</sup> von Nagyag in Siebenbürgen, vom Tellursilber als Species getrennt, ist wohl mehr als eine goldhaltige Varietät des Tellursilbers anzusehen. Es findet sich derb, mit Spuren von Krystallisation, hat flachmuschligen bis fast ebenen Bruch, eine Mittelfarbe zwischen dunkelblei- und stahlgrau, das specif. Gewicht = 8,72 bis 8,83, und ist wenig geschmeidig. K.

Telluride s. Tellurete.

Tellurige Säure, s. unter Tellursäuren S. 549.

Tellurit, Tellurocher, tellurige Säure, findet sich bei Facebay unweit Zalathna in Siebenbürgen mit Tellur in Quarz, kleine graugelbe Kugeln bildend, und verhält sich, nach Petz <sup>2)</sup>, vor dem Löthrohre wie tellurige Säure. Die Kugeln sind im Innern feinfaserig, daher unrichtig Tellurocher benannt.

Tellurjodide. Jod und Tellur lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Mit Sicherheit kennt man bis jetzt das Tellurjodid,  $\text{Tel}$ , und das Tellursuperjodür,  $\text{Tel}_2$ ; ein Tellursuperjodid,  $\text{Tel}_3$ , ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

#### Tellurjodid.

Tellurjodür (Berzelius). Formel:  $\text{Tel}$ . Von Berzelius erhalten. Man stellt dasselbe dar durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Jod und Tellur. Das überschüssige Jod verdampft und lässt das Tellurjodid zurück, welches in glänzend schwarzen krystallinischen Flocken sublimirt. Die Verbindung ist leicht schmelzbar; in höherer Temperatur entweicht Jod. Wasser wirkt nicht darauf ein.

#### Tellursuperjodür.

Tellurjodid (Berzelius). Formel:  $\text{Tel}_2$ . Von Berzelius entdeckt. Man erhält dasselbe durch Digeriren von fein gepulverter telluriger Säure mit Jodwasserstoffsäure. Es bildet zarte schwarze abfärbende Körner und ist sehr leicht zersetzbar. Es schmilzt beim Erhitzen unter Verlust von Jod. Bei Behandlung mit siedendem Wasser entsteht eine dunkelbraune Auflösung, während basisches Jodid mit graubrauner Farbe ungelöst zurückbleibt. Das Tellursuperjodür löst sich in Jodwasserstoffsäure auf; aus dieser Auflösung scheiden sich beim Verdampfen über Schwefelsäure farblose metallglänzende Prismen ab, wahrscheinlich eine Verbindung von Superjodür mit Jodwasserstoffsäure. — Sättigt man die Auflösung des Tellursuperjodürs in Jodwasserstoffsäure mit einem Alkali, so erhält man Doppeljodüre, welche sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösungen in eisengrauen, metallglänzenden Krystallen abscheiden.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LVII, S. 471. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LVII, S. 478.



## Tellurauperjodid.

Formel:  $\text{TeI}_3$ , ist vielleicht in der braunen Auflösung der Tellursäure in Jodwasserstoffsäure enthalten. Gr.

**Tellurkakodyl.** Die durch Zersetzung von Kakodylchlorür mit Tellurnatrium darzustellende (dem Selenkakodyl, Bd. II, 1, S. 281, analoge) Verbindung ist noch nicht näher untersucht.

**Tellurmetalle** s. unter Tellurete.

**Tellurocher** s. Tellurit.

**Telluroxyde;** die bis jetzt bekannten Oxyde des Tellurs sind Säuren (s. Tellursäuren S. 549); als Telluroxyd wird die tellurige Säure (S. 549) bezeichnet.

**Tellurquecksilber** soll, nach L. E. Rivot<sup>1)</sup>, in einem rothen pulverigen Mineralgemenge aus Chile enthalten sein, welches unter dem Mikroskope betrachtet, rothe amorphe matte Körner enthält.

**Tellurradicale, organische;** Verbindungen des Tellurs mit Alkoholradicalen. Das Tellur bildet in ähnlicher Weise wie das Arsen, Antimon, Blei, Zinn u. s. w. mit den Alkoholradicalen gepaarte organische Radicale, welche genau die Rolle einfacher Körper spielen.

Man kennt bis jetzt von solchen Tellurradicalen Telluräthyl, Telluramyl und Tellurmethyl. Die Formeln dieser Verbindungen sind  $\text{AeTe}$  oder  $\text{Ae}_2\text{Te}_2$ , das Aethyl bildet noch ein Bitellur-Aethyl  $\text{AeTe}_2$ .

## Telluräthyl.

**Aethyltelluriet, Tellurwasserstoffäther, Tellurure d'éthyle, Ether tellurhydrique.** Wurde 1840 von Wöhler entdeckt<sup>2)</sup>. Ein metallhaltendes Alkoholradical. Formel:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Te}$  oder  $(\text{C}_4\text{H}_5)_2\text{Te}_2$ .

Das Telluräthyl bildet sich bei der Einwirkung von Tellurkalium auf äthyloxydschwefelsaures Kali; seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:  $\text{KTe} + \text{KO} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot 2\text{SO}_3 = 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + \text{C}_4\text{H}_5\text{Te}$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man, nach Wöhler, folgendermaassen: Zuerst bereitet man Tellurkalium durch Glühen von 1 Thl. Tellurpulver mit dem kohligen Rückstande von 10 Thln. verkohltem Weinstein in einer mit einer langen rechtwinkelig gebogenen Glasröhre versehenen Porcellanretorte. Das Glühen wird so lange fortgesetzt als noch Kohlenoxydgasentwicklung stattfindet. Damit während des Erkalts die atmosphärische Luft abgehalten wird, taucht man die erwähnte Glasröhre hierauf in einen mit trockener Kohlensäure gefüllten Ballon. Nach dem Erkalten bringt man die mit ausgekochtem Wasser bereitete concentrirte Lösung des ätherschwefelsauren Kalis (3 bis 4 Thle. des Salzes auf 1 Thl. des angewandten Tellurs)

<sup>1)</sup> Annal. des min. T. VI, p. 556.

<sup>2)</sup> Literatur: Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 111 und Bd. LXXXIV, S. 69; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 347. — Mallet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 228; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 135. — M. Heeren, Chem. Centralbl. f. 1861, S. 916.

in die Retorte, verschliesst dieselbe sofort wieder luftdicht und erwärmt längere Zeit unter öfterem Umschütteln auf 40 bis 50° C. Alsdann giesst man den ganzen Inhalt der Retorte so rasch wie möglich in einen zuvor mit Kohlensäure gefüllten Kolben, füllt die Retorte rasch mit Kohlensäure und spült dieselbe mit dem Reste der Lösung des ätherschwefelsauren Kalis aus, welchen man für sich zurückzubehalten hat. Der Kolben, in dem sich nun die purpurrothe Mischung befindet, wird alsdann mit einem Kühlapparate verbunden und zum schwachen Sieden erhitzt. Er füllt sich dabei mit gelbem Telluräthylgas an, welches sich in dem Kühlrohre verdichtet und neben dem Wasser in schweren öartigen Tropfen in die Vorlage übergeht. Bei länger fortgesetztem Kochen geht gegen Ende der Operation auch etwas Zweifach-Telluräthyl über, welches an seiner schwarzrothen Farbe leicht zu erkennen ist. Man trennt endlich die schwere öartige Flüssigkeit von dem darüber stehenden Wasser.

Das Telluräthyl ist ein öartiges gelbrothes mit Wasser nicht mischbares und darin untersinkendes Liquidum, von äusserst widrigem dem des Schwefeläthyls ähnlichen lange haftendem Geruche. Es siedet schon unter 100° C., unter Entwicklung eines intensiv gelben Dampfes, welcher eingeathmet giftig wirkt; es ist entzündlich und verbrennt mit heller weisser hellblau gesäumter Flamme, und verbreitet dabei dicke Nebel von telluriger Säure. An der Luft besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes oxydirt sich das Telluräthyl rasch und überzieht sich in Folge davon anfangs mit einer weissen Haut von telluriger Säure; zuletzt verwandelt es sich vollständig in eine erdige Masse. Unter Wasser lässt es sich unverändert aufbewahren.

Das Telluräthyl spielt ganz und gar die Rolle eines Radicals, indem es sich mit Sauerstoff, Brom, Jod, Chlor, Schwefel und anderen Elementen vereinigt. Seine Sauerstoffverbindung ist eine Basis und bildet mit Säuren Salze. Mit der Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen haben sich vorzugsweise Wöhler, sowie Mallet und M. Heeren beschäftigt.

#### Telluräthylbromür ( $C_4 H_5 Te$ ) Br.

Von Wöhler entdeckt. Diese Verbindung entsteht, wenn man die Lösung des Telluräthyloxybromürs oder die des salpetersauren Telluräthyloxyds mit Bromwasserstoffsäure versetzt. Anfangs bildet sich eine milchige Trübung, aus welcher sich ein gelbliches in Wasser etwas lösliches geruchloses Oel abscheidet, welches erst bei hoher Temperatur siedet (Wöhler. M. Heeren).

#### Telluräthylchlorür ( $C_4 H_5 Te$ ) Cl.

Von Mallet dargestellt. Diese Verbindung bildet sich bei Behandlung des salpetersauren Telluräthyloxyds mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure:  $C_4 H_5 Te O \cdot HO + C_4 H_5 Te O \cdot NO_3 + 2 HCl = 2 (C_4 H_5 Te Cl) + NO_3 + 3 HO$ . Anfangs entsteht eine starke milchige Trübung, aus welcher sich bald ein farbloses schweres Oel ausscheidet, welches sowohl in Wasser, wie in Chlorwasserstoffsäure etwas löslich ist. Das Oel zeigt stark saure Reaction und besitzt einen im höchsten Grade widerlichen knoblauchartigen Geruch. Es lässt sich unzersetzt destilliren und siedet erst bei sehr hoher Temperatur (Mallet. Heeren).

Telluräthyljodür ( $C_4 H_5 Te$ ) I.

Entsteht, nach Wöhler, wenn man die Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds oder die des Oxychlorürs oder Oxybromürs mit Jodwasserstoffsäure versetzt, ebenso bildet sich diese Verbindung augenblicklich bei Behandlung des Telluräthylchlorürs mit der genannten Säure. Das Telluräthyljodür scheidet sich in Form eines schön orangegelben Niederschlages ab und bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein orangegelbes Pulver. Bei  $50^\circ C$ . schmilzt dasselbe zu einem schweren gelbrothen Liquidum und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen gelbrothen sehr grossblättrig krystallinischen Masse, welche sich wie Talkglimmer sehr leicht nach einem Blätterdurchgange spalten lässt. In Wasser löst sich die Verbindung nur in sehr geringer Menge; in heissem Alkohol löst sich dieselbe mit gelbrother Farbe und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in langen dünnen orangegelben Krystallnadeln aus. Sättigt man aber siedenden Alkohol mit der Verbindung, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Telluräthyljodürs im amorphen Zustande als ölbartige Flüssigkeit aus. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sich die Verbindung unter Verflüchtigung eines gelbrothen Oeles, Bildung des schwarzen Sublimates und Hinterlassung von metallischem Tellur. — Wendet man zur Darstellung der Verbindung braun gewordene Jodwasserstoffsäure an, so entsteht ein fast blutrother Niederschlag, der nach dem Schmelzen zu einer grossblättrigen schwarzrothen Masse erstarrt und wahrscheinlich ein Mehrfach-Jodtelluräthyl einschliesst (Wöhler. Heeren).

Telluräthyloxybromür ( $C_4 H_5 Te$ ) O + ( $C_4 H_5 Te$ ) Br.

Entsteht, nach Wöhler, durch Auflösen des Tellurbromürs in Ammoniak und krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen. Die Mutterlauge enthält Bromammonium.

Telluräthyloxychlorür, ( $C_4 H_5 Te$ ) O + ( $C_4 H_5 Te$ ) Cl.

Von Wöhler dargestellt. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Telluräthylchlorür in kaustischem Ammoniak oder Kali- oder Natronlauge. Mallet erhielt dieselbe auch beim Kochen von Telluräthyloxyd mit Salmiak, wobei Ammoniak entweicht, während nach der Wöhler'schen Darstellungsweise Chloralkalimetalle gebildet werden. Die Anwendung des Ammoniaks ist bei der Darstellung dieser Verbindung vorzuziehen, da ein Ueberschuss desselben nicht zersetzend auf das Product einwirkt. Es bildet sehr glänzende farblose sechsseitige Prismen; es benetzt sich nur schwer mit Wasser und ist sehr wenig darin löslich; viel leichter wird es von heissem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten dieser Lösung erhält man besonders schöne Krystalle desselben. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung eines stinkenden mit Tellurflamme brennenden Gases unter Ausscheidung von Telluräthyl in Gestalt von ölbartigen Tropfen und Zurücklassung von metallischem Tellur. — Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung des Telluräthyloxychlorürs farbloses Telluräthylchlorür ab, während in der überschüssigen Säure ebenfalls Telluräthylchlorür gelöst bleibt. Schwefelsäure fällt aus der Lösung gleichfalls Telluräthylchlorür, in der davon getrennten Flüssigkeit aber bleibt schwefelsaures Telluräthyloxyd gelöst, aus welcher Lösung durch Chlorwasserstoffsäure wieder



Telluräthylchlorür abgeschieden wird. Dasselbe Verhalten zeigen auch noch andere Sauerstoffsäuren. — Schweflige Säure fällt aus der Lösung des Oxychlorürs ein dunkelgelbes klares Liquidum, ein Gemenge von Telluräthylchlorür und Telluräthyl, von äusserst unangenehmem Geruche. Fluorwasserstoffsäure fällt ebenfalls Telluräthylchlorür, während eine fluorhaltige Verbindung gelöst bleibt, aus welcher Chlorwasserstoffsäure Telluräthylchlorür niederschlägt (Wöhler. Mallet. Heeren).

#### Telluräthyloxyjodür $(C_4H_5Te)O + (C_4H_5Te)I$ .

Diese Verbindung wird, nach Wöhler, erhalten beim freiwilligen Verdunsten einer Auflösung des Telluräthyljodürs in Ammoniak. Sie stellt blassgelbe durchsichtige mit der Chlor- und Bromverbindung isomorphe Prismen dar, welche in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Aus der wässerigen Lösung fällt Chlorwasserstoffsäure ein Gemenge von Chlor- und Jodtelluräthyl in Form eines rothgelben, schweren Liquidums; Schwefelsäure schlägt orangegelbes Telluräthyljodür daraus nieder, und aus dem Filtrate davon scheidet Chlorwasserstoffsäure Telluräthylchlorür ab. Schweflige Säure fällt aus der Lösung des Telluräthyloxyjodürs ein leicht schmelzbares Gemenge von Jodtelluräthyl und Telluräthyl, welches beim Erkalten zu einer halbflüssigen Masse erstarrt (Wöhler. Heeren).

#### Telluräthyloxyd $(C_4H_5Te)O$ .

Man erhält diese Basis, nach Mallet, durch Behandlung des Telluräthylchlorürs mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser, wobei sich unter Wärmeentwicklung Chlorsilber abscheidet, während Telluräthyloxyd in Lösung geht und beim Verdunsten als farblose krystallinische Masse zurückbleibt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, giebt mit Platinchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag. Schweflige Säure reducirt aus dieser Lösung Telluräthyl in rothen Tropfen, Chlorwasserstoffsäure fällt aus derselben Telluräthylchlorür (Mallet). — Weder Wöhler noch Heeren gelang es, das Telluräthyloxyd krystallisirt zu erhalten; Wöhler hält die Isolirung der Basis ohne theilweise Zersetzung für nicht möglich. — Versetzt man, nach Wöhler, schwefelsaures Telluräthyloxyd mit Barythydrat, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, und die vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreite Lösung riecht beim Abdampfen jedesmal nach Telluräthyl und entwickelt, bis zur Syrupsdicke gebracht, unter Aufschäumen Kohlensäure. Die Masse löst sich nicht wieder klar auf in Wasser; sie giebt mit Salmiak eine Entwicklung von Ammoniak; Chlorwasserstoffsäure schlägt daraus das Chlorür nieder. In sehr concentrirter Kalilauge ist das Oxyd unlöslich (Wöhler).

Ameisensaures Telluräthyloxyd:  $(C_4H_5Te)O \cdot HO + (C_4H_5Te)O \cdot C_2HO_3$ . Dieses Salz wird, nach Heeren, erhalten, wenn man eine Auflösung von ameisensaurem Bleioxyd auf Telluräthyloxychlorür einwirken lässt. Hierbei scheidet sich Chlorblei aus; das Filtrat desselben enthält ameisensaures Telluräthyloxyd nebst dem Ueberschusse des zur Fällung verwendeten Bleisalzes, sowie noch etwas Chlorblei. Man dampft zur Trockne ein und zieht das ameisensaure Telluräthyloxyd aus dem Rückstande durch siedenden Alkohol aus.

Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz in schönen farblosen fettglänzenden Krystallen aus, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Man erhält das Salz auch durch Sättigen der alkalischen Lösung des Telluräthyloxydes mit Ameisensäure (Heeren).

**Cyansaures Telluräthyloxyd**,  $(C_4H_5Te)O \cdot HO + (C_4H_5Te)O \cdot CyO$ , entsteht durch Einwirkung von cyansaurem Silberoxyd auf Telluräthyloxychlorür. Die Lösung dieses Salzes färbt sich an der Luft blau. Beim Verdunsten im luftleeren Raume bleibt ein schwarzer Rückstand von metallischem Tellur, in welchem sich nur wenige Krystalle erkennen lassen. Ob diese letzteren wirklich nach der obigen Formel zusammengesetzt sind, ist noch unentschieden. Durch Behandlung der Lösung des Oxychlorürs mit wässriger Cyanwasserstoffsäure erhält man schöne Krystalle des unveränderten Oxychlorürs (Heeren).

**Essigsaures Telluräthyloxyd**:  $(C_4H_5Te)O \cdot HO + (C_4H_5Te)O \cdot C_4H_3O_3$ . Diese dem ameisensauren Salze sehr ähnliche Verbindung wird erhalten, wenn man die Lösung des Telluräthyloxychlorürs mit essigsaurem Silberoxyd versetzt und die vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit im Vacuum zur Trockne verdunsten lässt. Das Salz bildet schöne wasserhelle Krystalle des tesseralen Systemes und löst sich im Wasser schwieriger als in Alkohol. Jodkalium fällt aus der Lösung gelbes Telluräthyljodür (Heeren).

**Kohlensaures Telluräthyloxyd**. Zur Darstellung desselben leitet man in die Lösung des Telluräthyloxyds einen Strom von Kohlensäure und lässt die Flüssigkeit im Vacuum verdunsten. Das Salz bildet eine weisse wenig krystallinische Masse, welche sich nur theilweise in Wasser löst. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung unter Aufbrausen Telluräthylchlorür ab. — In kleinen aber wohl ausgebildeten Krystallen erhält man das Salz durch Behandlung des Telluräthyloxychlorürs mit kohlensaurem Silberoxyd und Verdunsten der Lösung (Heeren).

**Oxalsaures Telluräthyloxyd**,  $2[(C_4H_5Te)O \cdot HO + (C_4H_5Te)O] \cdot C_4O_6$ , bildet sich, nach Wöhler, beim Digeriren der Auflösung des Telluräthyloxychlorürs mit oxalsaurem Silberoxyd. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich das Salz in kurzen wasserhellen zusammengruppirten Prismen ab. Es löst sich nur wenig in Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es, siedet unter Entwicklung von Telluräthyl und bildet ein krystallinisches Sublimat, während sich metallisches Tellur ausscheidet (Wöhler, Heeren).

**Salpetersaures Telluräthyloxyd**,  $(C_4H_5Te)O \cdot HO + (C_4H_5Te)O \cdot NO_5$ . Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Telluräthyl in einem langhalsigen Kolben in mässig concentrirter Salpetersäure bei gelindem Erwärmen auf. Es findet hierbei unter bedeutender Wärmeentwicklung eine heftige Stickoxydgasentwicklung statt, und es werden gleichzeitig starke weisse Nebel von erstickendem Geruche mit fortgerissen, welche sich theilweise an den Wandungen des Kolbens in Form von weissen Krystallnadeln absetzen und aus salpetersaurem Telluräthyloxyd bestehen. Ist die Oxydation des Telluräthyls vollständig erfolgt, so ist die Lösung wasserhell und farblos. Beim Erkalten derselben scheidet sich das Salz in schönen wohl ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systemes aus. Durch mehr-

maliges Umkrystallisiren befreit man das Salz von anhängender Salpetersäure. Es löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf; die Lösung reagirt stark sauer. Alkalien bewirken darin keine Niederschläge; schweflige Säure fällt dunkelrothe Tropfen von Telluräthyl. Schwefelwasserstoff bewirkt einen rothgelben Niederschlag; Chlorwasserstoff bewirkt eine starke milchige Trübung und scheidet Telluräthylchlorür aus.

Schwefelsaures Telluräthyloxyd,  $(C_4H_5Te)O \cdot HO + (C_4H_5Te)O \cdot SO_3$ , wird, nach Wöhler, sehr leicht erhalten durch Digeriren der Lösung von Telluräthyloxychlorür mit einer heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich zuerst noch etwas schwefelsaures Silberoxyd und bei weiterem Abdampfen das obige Salz aus. Es bildet Gruppen von kleinen, kurzen, farblosen Prismen. — Noch leichter erhält man diese Verbindung durch directes Sättigen der Lösung des Telluräthyloxyds mit Schwefelsäure. — Mallet erhielt das Salz durch Behandeln des Telluräthyls mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure. — Es löst sich leicht in Wasser. Schweflige Säure fällt aus der Lösung Telluräthyl. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Entwicklung eines Gases in Telluräthyl und metallisches Tellur (Wöhler, Mallet, Heeren).

#### Telluräthylsulfür.

Dies ist wahrscheinlich der orangegelbe Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in der Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds hervorbringt. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen zu schwarzen Tropfen.

#### Bitelluräthyl.

Aethylbitelluriet:  $C_4H_5 \cdot Te_2$ . Diese Verbindung wurde anstatt des gehofften Tellurmercaptans bei der Destillation eines Gemenges von ätherschwefelsaurem Kali, Tellurkalium und Wasser erhalten, welches erst mit Tellurwasserstoff gesättigt wurde. Das zuerst übergehende Destillat ist Einfach-Telluräthyl, im weiteren Verlaufe aber geht eine intensiv rothe schwere äusserst unangenehm riechende Flüssigkeit über, deren Tellurgehalt, nach Mallet, nahezu mit der Formel  $C_4H_5Te_2$  übereinstimmt.

#### Telluramyl.

Amyltelluriet, Amyltellurür. Wahrscheinliche Formel:  $C_{10}H_{11}Te$  oder  $(C_{10}H_{11})_2Te_2$ . Wöhler und Dean <sup>1)</sup> suchten diese Verbindung durch Destillation von amyloxydschwefelsaurem Kalk mit Tellurkalium darzustellen. Sie erhielten dabei ein rothgelbes in Wasser untersinkendes ölartiges Liquidum von ähnlichem Geruch wie Telluräthyl und Tellurmethyl. Der Siedepunkt liegt bei 198°C.; allein hierbei findet schon eine Zersetzung statt, indem sich dabei selbst in einer Atmosphäre von Kohlensäure eine Menge glänzender Prismen von metallischem Tellur absetzen. Das reine Telluramyl konnte nicht aus dieser Lösung erhalten werden. — Salpetersäure verwandelt die obige Flüssigkeit unter Entwicklung von Stickoxydgas in ein klares farb-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 1.



loses schweres Oel, welches sich in vielem siedenden Wasser löst. Aus dieser Lösung scheidet sich salpetersaures Salz in dünnen rhombischen Krystalldafeln aus, dessen Zusammensetzung jedoch auf keine einfache Formel zurückgeführt werden konnte.

Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung des salpetersauren Salzes die Chlorverbindung als farbloses in Wasser untersinkendes geruchloses Oel ab. — Die Bromverbindung, welche auf ähnliche Weise entsteht, ist ein blassgelbes schweres Oel. — Die Jodverbindung scheidet sich auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure in Form von dunkelgelbrothen schweren halbflüssigen Tropfen ab. — Das Oxyd entsteht bei Behandlung der Chlorverbindung mit Silberoxyd; es ist eine in Wasser lösliche stark alkalisch reagirende Masse.

### Tellurmethyl.

Methyltelluriet, *Tellurure de méthyle*. Wurde im Jahre 1855 von Wöhler und Dean<sup>1)</sup> entdeckt. Formel:  $C_2H_3Te$  oder  $(C_2H_3)_2Te_2$ .

Man erhält das Tellurmethyl auf ganz analoge Weise wie das Telluräthyl durch Destillation von Tellurkalium mit einer ziemlich concentrirten Lösung von methyloxydschwefelsaurem Baryt. Man setzt die Destillation so lange fort, als mit dem Wasser noch Oeltropfen übergehen. — Das Tellurmethyl ist ein blassgelbes leicht bewegliches in Wasser untersinkendes und damit nicht mischbares Liquidum, von höchst unangenehmen knoblauchähnlichem sehr lange haftendem Geruche. Es siedet bei  $82^\circ C.$ , unter Entwicklung eines gelben Gases. An der Luft raucht es etwas in Folge einer geringen Oxydation. Angezündet verbrennt dasselbe mit hell leuchtender bläulich weisser Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauches von telluriger Säure. — Das Tellurmethyl ist ein organisches Radical und bildet wie das Telluräthyl ein basisches Oxyd sowie die correspondirenden Haloidverbindungen.

#### Tellurmethylbromür ( $C_2H_3Te$ ) Br.

Es entsteht auf entsprechende Weise wie die Chlorverbindung, durch Behandlung einer Lösung des salpetersauren Tellurmethyloxyds mit Bromwasserstoffsäure. Diese Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften sehr mit dem Chlorür überein, mit dem sie wahrscheinlich auch isomorph ist. Das Salz bildet glänzende farblose Prismen (Wöhler und Dean).

#### Tellurmethylchlorür ( $C_2H_3Te$ ) Cl.

Diese Verbindung erhält man in Gestalt eines dicken weissen Niederschlages bei Behandlung der Lösung des salpetersauren Tellurmethyloxyds mit Chlorwasserstoffsäure. Sie löst sich beim Erwärmen wieder auf und krystallisirt beim Erkalten in langen dünnen Prismen aus. Das Tellurmethylchlorür schmilzt bei  $97,5^\circ C.$  und erstarrt nachher in krystallinischen Massen; es scheint sich nicht unzersetzt verflüchtigen zu lassen. Mit Wasser lässt sich die Verbindung nicht überdestilliren; die erwärmte Lösung riecht jedoch schwach knoblauchartig. Das Salz löst sich leicht in Alkohol auf; mit Platinchlorid bildet es keinen Niederschlag (Wöhler und Dean).

<sup>1)</sup> Literatur: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 233. — Heeren. Chem. Centralbl. f. 1861, S. 919.

Tellurmethyljodür ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Te}$ )I.

Zur Darstellung dieser Verbindung setzt man zu der Auflösung des salpetersauren Salzes oder des Chlorürs tropfenweise farblose Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung. Es entsteht hierbei ein citronengelber sehr bald zinnoberroth werdender Niederschlag. Vermischt man die Lösungen warm, so scheidet sich der Niederschlag unmittelbar roth und krystallinisch aus. — Das Tellurmethyljodür löst sich nur wenig in kaltem etwas mehr in warmem Wasser; in reichlicher Menge löst sich dasselbe in Alkohol mit rothgelber Farbe auf; beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in kleinen rothen Prismen aus, welche unter dem Mikroskope mit orangegelber Farbe durchsichtig erscheinen und auf einigen Flächen Dichroismus zeigen. Vermischt man die alkoholische Lösung des Salzes mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser, so scheidet sich das Jodür ebenfalls als citronengelbes Pulver aus. Nach einigen Minuten sieht man jedoch in der Flüssigkeit eine Bewegung der Theilchen eintreten, und bald nachher ist der ganze Niederschlag in zinnoberrothe schimmernde Krystallblättchen verwandelt, wahrscheinlich eine Folge von Dimorphismus. — Bei  $130^\circ\text{C}$ . verwandelt sich das Jodür in schwarzes Jodtellur und lässt sich nicht unzeretzt schmelzen (Wöhler und Dean).

Tellurmethyloxybromür ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Te}$ )O + ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Te}$ )Br.

Wird durch Auflösen des Bromürs in Ammoniak erhalten, und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in schönen Krystallen aus (Heeren).

Tellurmethyloxychlorür ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Te}$ )O +  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Te}$ Cl.

Diese der Aethylverbindung ganz analoge Verbindung erhält man beim Auflösen des Tellurmethylchlorürs in kaustischen Alkalien oder in Ammoniak. Beim Verdunsten der Lösung erhält man ein Gemenge von Tellurmethyloxychlorür und Chloralkalimetall resp. Salmiak, aus dem man ersteres durch Alkohol auszieht. Aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich das Oxychlorür beim Verdunsten theils in farblosen Prismen theils in deutlich ausgebildeten octaëdrischen Formen aus. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung das Chlorür als farbloses Oel ab (Wöhler und Dean. Heeren).

Tellurmethyloxyd ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Te}$ )O.

Man erhält diese Verbindung am besten nach Wöhler und Dean, wenn man die wässrige Lösung des Chlorürs oder Jodürs mit durch Barytwasser frisch gefälltem Silberoxyd versetzt. Unter freiwilliger Erwärmung entsteht sogleich ein Niederschlag von Chlorsilber oder Jodsilber, von welchem ein stark alkalisch reagirendes Filtrat abfließt, welches die isolirte Basis aufgelöst enthält. Beim Verdampfen dieser Lösung erhält man eine weisse undeutlich krystallinische Masse, welche an der Luft zerfließt und Kohlensäure anzieht. Die Lösung fängt schon nach wenigen Augenblicken an sich zu trüben und sich mit einer metallglänzenden Haut von Tellur zu überziehen. Die Basis scheint sich hierbei geradeauf in Tellur und Methyloxyd zu zerlegen. — Das Tellurmethyloxyd ist eine so starke Basis, dass sie aus Chlorammonium Ammoniak austreibt, und in einer Kupfervitriolösung einen blauen Nieder-

schlag bewirkt. Schweflige Säure reducirt aus der Auflösung sofort Tellurmethyl; Chlor- und Jodwasserstoffsäure fallen daraus das Chlorür und Jodür (Wöhler und Dean. Heeren).

**Ameisensaures Tellurmethyloxyd:**  $(C_2H_3Te)O \cdot HO + (C_2H_3Te)O \cdot C_2HO_3$ . Dieses Salz entsteht bei Behandlung des Oxychlorürs mit ameisensaurem Bleioxyd. Die vom Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und das ameisensaure Tellurmethyloxyd aus dem Rückstande durch siedenden absoluten Alkohol ausgezogen, welcher noch beigemengtes Chlorblei sowie das überschüssige ameisensaure Bleioxyd zurücklässt. Die Lösung des Salzes reagirt neutral und liefert beim Verdunsten schöne farblose an der Luft zerfliessliche Krystallnadeln. — Chlorwasserstoffsäure fällt aus der Lösung das Chlorür; Alkalien bewirken keine Niederschläge, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen orangegelbe Niederschläge, welche beim Erhitzen zu einem schwarzen Oel schmelzen (Heeren).

**Essigsaures Tellurmethyloxyd,**  $(C_2H_3Te)O \cdot HO + (C_2H_3Te)O \cdot C_4H_3O_3$ , entsteht durch Behandlung des Oxychlorürs mit essigsaurem Silberoxyd. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit, welche neutral reagirt, scheidet sich das Salz beim Eindampfen und Erkaltenlassen in wasserhellen deutlich ausgebildeten Würfeln ab. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, ist aber in kaltem Weingeist vollkommen unlöslich. Es ist geruchlos, besitzt aber einen äusserst unangenehmen Geschmack. Schweflige Säure fällt aus der Lösung Tellurmethyl; Jodkalium erzeugt keinen Niederschlag; Chlorwasserstoffsäure schlägt Tellurmethylchlorür nieder. Das Salz verwandelt sich, wenn es längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, in ein amorphes weisses Pulver (Heeren).

**Kohlensaures Tellurmethyloxyd,**  $(C_2H_3Te)O \cdot HO + (C_2H_3Te)O \cdot CO_2$ , erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Tellurmethyloxyds oder durch Digeriren der Lösung des Oxychlorürs mit kohlensaurem Silberoxyd. Das Salz ist nur sehr schwer krystallisirt zu erhalten, indem es sich beim Eindampfen im Vacuum grösstentheils unter Ausscheidung von metallischem Tellur zersetzt. — Chlorwasserstoffsäure schlägt unter starkem Aufbrausen Tellurmethylchlorür aus der Lösung nieder (Heeren).

**Oxalsaures Tellurmethyloxyd,**  $2[(C_2H_3Te)O \cdot HO + (C_2H_3Te)O] \cdot C_4O_6$ , entsteht, wenn man eine Lösung von Tellurmethylchlorür mit oxalsaurem Silberoxyd versetzt. Es krystallisirt aus dem Filtrate des Chlorsilbers in schönen Gestalten des regulären Systems. In Wasser löst sich dasselbe schwieriger als in Alkohol; seine Lösung reagirt neutral. Chlorwasserstoffsäure fällt aus derselben Tellurmethylchlorür (Heeren).

**Phosphorsaures Tellurmethyloxyd** wird erhalten, wenn man in die alkoholische Lösung des Tellurmethyloxyds tropfenweise Phosphorsäure setzt. Das Salz scheidet sich hierbei unmittelbar als citroungelber Niederschlag aus, welcher sowohl in Wasser als in Alkohol unlöslich ist. Bleibt derselbe längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so färbt er sich grau; beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt derselbe unter Gasentwicklung zu einem festen braunen Körper. In einer grossen Menge freier Phosphorsäure löst sich das Pulver zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen farblose in Wasser leicht lösliche Krystalle liefert. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak sofort



das gelbe unlösliche einfach-phosphorsaure Tellurmethyloxyd; Chlorwasserstoffsäure fällt das weisse Chlorür und Jodkalium giebt einen braunrothen Niederschlag (Heeren).

Salpetersaures Tellurmethyloxyd,  $(C_2H_3Te)O \cdot HO + (C_2H_3Te)O \cdot NO_3$ ; von Wöhler und Dean entdeckt. Zur Darstellung desselben erwärmt man Tellurmethyl mit mässig concentrirter Salpetersäure. Hierbei löst sich ein Theil zuerst mit rothgelber Farbe auf, sodann tritt plötzlich unter Entwicklung von Stickoxydgas eine heftige Reaction ein, und es entsteht zuletzt eine farblose Lösung des salpetersauren Salzes. Beim Verdunsten der Lösung erhält man das Salz in schönen grossen farblosen Prismen, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Bis auf  $200^\circ C$ . erhitzt entzündet sich die Verbindung plötzlich und brennt unter Verpuffung ab, wie feuchtes Schiesspulver, und verbreitet dabei einen starken Geruch von telluriger Säure.

Schwefelsaures Tellurmethyloxyd,  $(C_2H_3Te)O \cdot HO + (C_2H_3Te)O \cdot SO_3$ , wird sehr leicht in grossen schönen Würfeln erhalten, wenn man die Basis mit Schwefelsäure sättigt und abdampft. Ebenso leicht gelingt die Darstellung, wenn man die Lösung des Oxychlorürs mit schwefelsaurem Silberoxyd digerirt. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich.

#### Tellurmethylsulfür.

Dies ist wahrscheinlich der orangegelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Schwefelwasserstoff durch die Lösung eines Tellurmethyloxydsalzes leitet. Derselbe ballt sich beim Erwärmen oder starken Schütteln zusammen und sinkt in Gestalt von schweren schwarzen Tropfen zu Boden. Durch Behandlung dieser Masse mit Aether löst sich dieselbe theilweise mit gelblich rother Farbe auf mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers von Zweifach-Schwefeltellur. — Verdampft man die ätherische Lösung, so bleibt Tellurmethyl als rothes schweres Oel zurück (Heeren). Gr.

**Tellursäuren.** Mit Sauerstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen zu sauren Verbindungen und bildet damit tellurige Säure  $TeO_2$ , und Tellursäure  $TeO_3$ .

#### Tellurige Säure.

**Telluroxyd.** Formel:  $TeO_2$ . Durch Klaproth entdeckt. Die tellurige Säure bildet sich stets beim Verbrennen des Tellurs an der Luft, sowie bei Behandlung des Tellurs mit Salpetersäure oder heisser Schwefelsäure. Sie zeigt, jenachdem sie sich im wasserfreien Zustande oder als Hydrat befindet, eine bemerkenswerthe Verschiedenheit in ihren Eigenschaften, was Berzelius veranlasste zwei isomere Modificationen derselben zu unterscheiden, von denen er die wasserfreie  $\alpha$ -tellurige Säure und das Hydrat  $\beta$ -tellurige Säure nannte.

Die wasserfreie tellurige Säure wird auf verschiedene Weise erhalten; sie scheidet sich aus der wässerigen Auflösung des Hydrats aus, wenn dieselbe auf  $40^\circ C$ . erwärmt wird; sie entsteht ferner beim Trocknen des Hydrats. Man kann auch zur Darstellung derselben das Tellur in Salpetersäure auflösen, und die entstandene Auflösung sich

selbst überlassen; die wasserfreie Säure scheidet sich dann nach einigen Stunden, oder wenn man die Lösung erwärmt schon nach Verlauf von  $\frac{1}{4}$  Stunde ab. Die Abscheidung erfolgt um so schneller je reiner und concentrirter die Auflösung ist. Bei langsamer Abscheidung erhält man die wasserfreie Säure als eine feinkörnige kystallinische Masse, welche aus deutlichen mikroskopischen Octaëdern besteht. Ein geringer Gehalt an Salpetersäure wird durch Erhitzen leicht entfernt (Berzelius). Nach A. Oppenheim<sup>1)</sup> ist es vortheilhaft, der einwirkenden Säure gegen Ende der Operation etwas Alkohol hinzuzufügen. — Versetzt man eine siedend heisse Lösung von Tellursuperchlorür in Chlorwasserstoffsäure mit kochendem Wasser, so scheidet sich die wasserfreie Säure beim Erkalten in grösseren schon mit blossen Auge erkennbaren Octaëdern ab (Berzelius); A. Oppenheim konnte indessen solche Krystalle nicht erhalten.

Die wasserfreie tellurige Säure besitzt anfangs keinen Geschmack, nach einiger Zeit aber schmeckt dieselbe sehr unangenehm metallisch; sie röthet feuchtes Lackmuspapier nicht oder erst nach einiger Zeit. In Wasser ist dieselbe nur sehr wenig löslich; diese Lösung röthet Lackmuspapier nicht. Die tellurige Säure löst sich in den meisten Säuren sehr wenig auf, mit Ausnahme der Chlorwasserstoffsäure, von welcher sie in reichlicherer Menge aufgenommen wird. Ebenso lösen Ammoniak und kohlenaure Alkalien wenn sie nicht sehr lange mit der wasserfreien Säure gekocht werden nur sehr wenig von derselben auf, während Kali- und Natronlauge sie sogleich auflösen. Die wasserfreie tellurige Säure färbt sich beim Erhitzen citrongelb, und wird beim Erkalten wieder farblos; bei beginnender Glühhitze schmilzt dieselbe zu einer durchsichtigen dunkelgelben Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten unter so bedeutender Wärmeentbindung, dass sie wieder zum schwachen Glühen kommt, zu einer weissen bei sehr langsamer Abkühlung durchscheinenden krystallinischen Masse. Sie ist bei Weitem weniger flüchtig als das metallische Tellur und kann in einem bedeckten Tiegel ohne merkbaren Verlust geschmolzen werden; in einem Luftstrome lässt sie sich sublimiren. — Bei niedriger Temperatur wird dieselbe durch Kohle mit schwacher Verpuffung zersetzt, auf Kohle oder mit Kohle geschmolzen wird sie leicht reducirt; Wasserstoffgas bewirkt die Reduction erst bei einer Temperatur bei welcher das Tellur verdampft.

Das Hydrat der tellurigen Säure stellt man am besten auf folgende Weise dar. Man schmilzt die wasserfreie Säure mit ihrem gleichen Gewichte kohlenauren Kalis oder Natrons, so lange noch Kohlensäure entweicht, löst das erhaltene tellurigsäure Alkali in Wasser auf und versetzt die Auflösung mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction. Hierbei scheidet sich das Hydrat in Form eines weissen voluminösen Niederschlages aus, welcher mehrere Stunden mit der Flüssigkeit macerirt wird. Verschwindet hierbei die saure Reaction, so fügt man wieder etwas Salpetersäure hinzu. Der Niederschlag wird alsdann auf dem Filter mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet (Berzelius). Man kann das Hydrat auch auf die Weise darstellen, dass man die Lösung des Tellurs in Salpetersäure sofort mit Wasser versetzt, und den erhaltenen weissen flockigen Nie-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 271.

derschlag mit kaltem Wasser auswäscht und bei niedriger Temperatur trocknet. Wird aber die Fällung nicht augenblicklich vorgenommen, so erleidet die Auflösung eine Veränderung, indem sich wasserfreie tellurige Säure abscheidet (Berzelius). — Beim Auflösen des Tellur-suprachlorürs in kaltem Wasser scheidet sich gleichfalls das Hydrat der tellurigen Säure als weisser Niederschlag ab. So dargestellt enthält dasselbe indessen leicht noch etwas Suprachlorür beigemengt.

Das Hydrat der tellurigen Säure ist eine leichte weisse amorphe erdige Masse von bitterem metallischem Geschmack, welche Lackmuspapier augenblicklich röthet und sich im feuchten Zustande in merklicher Menge in Wasser auflöst. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 40° C. oft schon bei niedrigerer Temperatur scheidet sich die wasserfreie Säure in Körnern daraus ab und die saure Reaction verschwindet. Dieselbe Umwandlung erfährt das Hydrat beim Trocknen in nur wenig erhöhter Temperatur. — Säuren lösen das Hydrat in beträchtlicher Menge auf, die entstandenen Lösungen bleiben mit Ausnahme der Salpetersäurelösung unverändert. Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird, wenn nicht viel freie Säure zugegen ist, beim Verdünnen mit Wasser gefällt; auch die Alkalien und kohlensauren Alkalien bewirken in dieser Lösung einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag von telluriger Säure. — Chlorbarium erzeugt in der Auflösung der tellurigen Säure einen weissen in Ammoniak nicht löslichen Niederschlag. — Schwefelwasserstoff erzeugt in einer sauren Auflösung der tellurigen Säure sogleich einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur, welcher sich in Schwefelammonium Ammoniak und Kali- oder Natronhydrat auflöst. — Schwefelammonium bewirkt in einer mit Alkali gesättigten Lösung der tellurigen Säure einen braunen im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag von Schwefeltellur. — Schweflige Säure und schweflige saure Alkalien bewirken schwarze Niederschläge von metallischem Tellur; dieselbe Reduction bewirken Zinnchlorür und metallisches Zink. — Die tellurige Säure löst sich als Hydrat leicht in Sauerstoffsäuren wie Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure auf und bildet mit denselben Verbindungen, worin die tellurige Säure die Rolle einer Basis spielt. Man erhält die genannten drei Salze durch unmittelbares Auflösen von Tellur in der betreffenden Säure. Sie sind farblos, besitzen einen widrigen metallischen Geschmack und wirken in hohem Grade brechen-erregend. Aus ihren Auflösungen reduciren oxydirbare Körper leicht metallisches Tellur. Auf Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt wird die tellurige Säure sehr leicht reducirt; das verflüchtigte Metall erzeugt unter abermaliger Aufnahme von Sauerstoff einen weissen Beschlag auf der Kohle. In Borax, Phosphorsalz und Soda löst sich die tellurige Säure am Platindraht zu einem klaren farblosen Glase auf.

Tellurigsäure Salze, Tellurite. Die bis jetzt bekannten tellurigsäuren Salze sind theils neutrale Salze,  $RO \cdot TeO_2$ , theils zweifach-saure  $RO \cdot HO \cdot 2 TeO_2$ , theils vierfach-saure Salze  $RO \cdot 3 HO \cdot 4 TeO_2$ . Die Alkalisalze lassen sich durch unmittelbares Zusammenbringen der einzelnen Bestandtheile auf nassem oder trockenem Wege darstellen; die Salze der alkalischen Erden, der Erden und der Oxyde der Schwermetalle erhält man theilweise durch Zusammenschmelzen, theilweise durch doppelte Zersetzung der Lösung eines tellurigsäuren Alkalis mit den Auflösungen der betreffenden Metalloxyde. Die neutralen und zweifach-säuren Salze der



Farbe und entwickelt beim Erhitzen kein Chlor, wie dies bei den Lösungen der tellursäuren Salze in Chlorwasserstoffsäure der Fall ist. Wenn die Menge der zur Lösung verwendeten Chlorwasserstoffsäure nicht gross ist, so scheidet sich beim Verdünnen derselben mit Wasser das Hydrat der tellurigen Säure aus; durch die Gegenwart von Salzsäure wird jedoch diese Fällung verhindert. — Die tellurigen Salze sind grösstentheils schmelzbar und erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; die vierfach-säuren Salze mit alkalischer Basis bilden nach dem Schmelzen ein farbloses Glas. — Beim Erhitzen mit Kohle und Kali liefern die meisten tellurigen Säuren Salze von Kalium, welches sich mit weinrother Farbe in Wasser auflöst.

**Tellurigsäures Ammoniumoxyd.** Das neutrale Salz lässt sich bis jetzt im festen Zustande nicht erhalten werden. Dampfdruck. Die Lösung der tellurigen Säure in Ammoniak bei ganz gelinder Erwär- mung, so entweicht Ammoniak und es entsteht ein Niederschlag von telluriger Säure.

**Vierfach-säures Salz,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot 4\text{TeO}_2 + 4\text{HO}$ .** Wenn man das Hydrat der tellurigen Säure oder Tellursuperhydrat in einer warmen Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd auflöst und noch warm mit etwas Salmiak versetzt. Hierbei scheidet sich das Salz allmählig in Form eines weissen schweren, körnigen Niederschlags ab. Aus dem Filtrate desselben schlägt Alkohol eine weitere Menge des Salzes nieder. Das Salz zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak, Wasser und tellurige Säure (Berzelius).

**Tellurigsaurer Baryt.** Das neutrale Salz,  $\text{BaO} \cdot \text{TeO}_2$ , lässt sich durch Erhitzen der Säure und kohlensauren Baryts; die dabei gebildete gelbe Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse (Berzelius). Oder man stellt dasselbe durch doppelte Zersetzung der Lösung der tellurigen Säure mit Chlorbarium dar, wobei sich das Salz in weisser voluminöser flockiger Niederschlag abscheidet (Berzelius). Das Salz löst sich nur sehr wenig in Wasser; die Lösung scheidet sich bei der Luft kohlensauren und vierfach-tellurigen Baryt ab.

**Vierfach-säures Salz,  $\text{BaO} \cdot 4\text{TeO}_2$ ,** wird durch Zusammenschmelzen von 4 Aeq. telluriger Säure mit 1 Aeq. kohlensaurem Baryt erhalten und bildet so dargestellt, nach dem Erkalten, ein weisses Glas. — Auf nassem Wege stellt man dasselbe dar, indem man die wässrige Lösung des neutralen Salzes mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt; es scheidet sich in diesem Falle in Gestalt von weissen voluminösen Flocken ab (Berzelius).

**Tellurigsäures Bleioxyd, neutrales,  $\text{PbO} \cdot \text{TeO}_2$ ,** wird durch doppelte Zersetzung von tellurigsäurem Kali mit Bleizuckerlösung dargestellt. Es bildet einen weissen beim Erhitzen unter Ver- loren von Wasser gelb werdenden, und dann zu einer durchscheinenden schmelzenden Niederschlag. Das Salz löst sich leicht in Säuren; es wird vor dem Löthrohre auf Kohle unter schwacher Verpuffung Tellurblei reducirt (Berzelius). — Ein basisches Salz entsteht in der Form eines durchscheinenden voluminösen Niederschlages beim Erhitzen von tellurigsäurem Kali mit Bleiessigsäurelösung.

Tellurigsaurer Chromoxyd wird durch doppelte Zersetzung als blass graugrüner Niederschlag erhalten, der sich im Ueberschusse des Chromoxydsalzes auflöst.

Tellurigsaurer Eisenoxyd, durch doppelte Zersetzung dargestellt, bildet einen gelben flockigen Niederschlag.

Das Eisenoxydulsalz ist graugelb.

Tellurigsaurer Kadmiumoxyd wurde von Oppenheim durch Zersetzung von neutralem salpetersauren Kadmiumoxyd mit neutralem tellurigsaurer Natron erhalten. Es bildet einen weissen gelatinösen Niederschlag und getrocknet eine bröckliche Masse von wachsglänzendem muscheligen Bruche. Das Salz löst sich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Aus diesen Lösungen fällt Ammoniak Kadmiumoxyd; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bewirken in der Kälte braunrothe Niederschläge von Schwefelkadmium-Schwefeltellur.

Tellurigsaurer Kali, neutraler,  $\text{KO} \cdot \text{TeO}_2$ , wird erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von telluriger Säure und kohlen-saurem Kali. Das Salz schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem Gewebe von grösseren und regelmässigen Krystallen. Von kaltem Wasser wird es langsam, von heissem Wasser schneller aufgelöst; die Auflösung schmeckt und reagirt alkalisch und wird durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. (Berzelius).

Zweifach-saures Salz,  $\text{KO} \cdot 2\text{TeO}_2$ , entsteht beim Zusammenschmelzen von 2 Aeq. telluriger Säure mit 1 Aeq. kohlen-saurem Kali. Die Verbindung schmilzt etwas unter der Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer farblosen durchscheinenden krystallinischen Masse erstarrt. Kochendes Wasser löst das Salz vollständig auf; beim Erkalten scheidet sich alsdann das vierfach-saure Salz als ein körniger Niederschlag aus (Berzelius).

Vierfach-saures Salz:  $\text{KO} \cdot 4\text{TeO}_2 + 4\text{HO}$ . Zur Darstellung desselben kocht man gepulverte tellurige Säure längere Zeit mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali und filtrirt kochend ab. Beim Erkalten scheidet sich das Salz zum grössten Theile in Krystallen aus. Es bildet perlmutterglänzende Körner, die sich unter dem Mikroskope als sechseckige Säulen und Tafeln zu erkennen geben. Von kaltem Wasser wird das Salz zersetzt, indem sich neutraler und zweifach-saures Salz auflösen, während das Hydrat der tellurigen Säure als gallertartige Masse zurückbleibt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht das Krystallwasser unter starkem Aufschwellen; das entwässerte Salz schmilzt bei anfangender Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase (Berzelius).

Tellurigsaurer Kalk, neutraler,  $\text{CaO} \cdot \text{TeO}_2$ , bildet durch Glühen von gleichen Aequivalenten telluriger Säure und Kalk dargestellt eine weisse beim Schmelzpunkte des Silbers noch nicht schmelzende Masse. — Durch doppelte Zersetzung einer Kalklösung mit der Lösung von tellurigsaurer Alkali erhalten, bildet er weisse Flocken, die sich nur schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen (Berzelius).

Zweifach-saures Salz,  $\text{CaO} \cdot 2\text{TeO}_2$ , schmilzt erst nahe bei Weissglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem undurchsichtigen Kuchen, welcher aus glimmerartigen Schuppen besteht (Berzelius).

Vierfach-saures Salz.  $\text{CaO} \cdot 4\text{TeO}_2$ , ist leichter schmelzbar.

unter Entwicklung von Dämpfen von telluriger Säure, und erstarrt beim Erkalten gleichfalls in glimmerartigen Schuppen (Berzelius).

Tellurigsaurer Kobaltoxydul entsteht durch doppelte Zersetzung in Form eines dunkelpurpurfarbigen Niederschlages.

Tellurigsaurer Kupferoxyd, durch doppelte Zersetzung dargestellt. Es ist ein zeisiggrünes in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter Verlust von Wasser schwarz wird, leicht schmilzt und zu einer schwarzen Masse von muscheligen Bruch erstarren, die ein grünbraunes Pulver liefert. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, wird das Salz zu einer blassrothen Masse von Tellurkupfer zersetzt. Es lässt sich mit 1 Aeq. Kupferoxyd zu einer schwarzen Masse von erdigem Bruch zusammenschmelzen (Berzelius).

Tellurigsaurer Lithion, neutrales,  $\text{LiO} \cdot \text{TeO}_2$ , wird durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente telluriger Säure und kohlensaurer Lithions erhalten. Bei langsamem Erkalten bildet es eine krystallinische, bei rascher Abkühlung aber bildet es eine aufgeschwollene Masse.

Zweifach-saures Salz,  $\text{LiO} \cdot 2\text{TeO}_2$ , wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von kaltem Wasser wird es in neutrales und vierfach-saures Salz zersetzt; kochendes Wasser löst es auf; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten vierfach-saures Salz ab (Berzelius).

Vierfach-saures Salz,  $\text{LiO} \cdot 4\text{TeO}_2$ , bildet milchweisse Körner, und verhält sich wie das entsprechende Kalisalz (Berzelius).

Tellurigsaurer Magnesia,  $\text{MgO} \cdot \text{TeO}_2$ , wird durch Vermischen concentrirter Lösungen von neutralem tellurigsaurer Alkali und einem Magnesiasalze dargestellt. Es ist bei weitem löslicher als die tellurigsaurer Salze der übrigen alkalischen Erden. Unter Einwirkung der Kohlensäure der atmosphärischen Luft scheidet sich aus der Lösung kohlensäure und vierfach-tellurigsaurer Magnesia in weissen Flocken ab (Berzelius).

Tellurigsaurer Manganoxydul, durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet weisse Flocken mit einem Stich ins Röthliche.

Tellurigsaurer Natron, neutrales,  $\text{NaO} \cdot \text{TeO}_2$ , wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt. Bei langsamer Abkühlung bildet es regelmässige Krystalle; rasch erkaltet schwillt es bedeutend auf. Es löst sich langsam aber vollständig in kaltem Wasser, schneller in heissem ohne jedoch beim Erkalten auszukrystallisiren. Alkohol schlägt aus der Lösung eine concentrirte Flüssigkeit nieder, aus welcher sich nach einigen Tagen grosse Krystalle des wasserhaltigen Salzes ausscheiden (Berzelius).

Zweifach-saures Salz,  $\text{NaO} \cdot 2\text{TeO}_2$ , wird wie das correspondirende Kalisalz erhalten. Es ist leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten. Durch Wasser erleidet es dieselbe Zerlegung wie das entsprechende Kalisalz (Berzelius).

Vierfach-saures Salz,  $\text{NaO} \cdot 4\text{TeO}_2 + 5\text{HO}$ , scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung des vorigen Salzes bei langsamem Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen und dünnen sechsseitigen Tafeln aus; es verhält sich im Uebrigen analog dem entsprechenden Kalisalze (Berzelius).

Tellurigsaurer Nickeloxydul wird durch Wechselzerset-



zung der Lösung eines Nickeloxydsalzes mit einer Lösung von tellurigsauerm Alkali erhalten. Es scheidet sich in Form eines blassgrünen flockigen Niederschlages ab.

Tellurigsaurer Quecksilberoxyd scheidet sich als weisser Niederschlag aus, wenn man eine Quecksilberoxydlösung mit der Lösung eines tellurigsaueren Alkalis fällt.

Tellurigsaurer Silberoxyd, ebenso dargestellt, bildet einen dunkelgelben Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit bräunlich färbt und an der Luft in Oxydsalz übergeht.

Tellurigsaurer Silberoxyd, neutrales,  $\text{AgO} \cdot \text{TeO}_2$ , durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet einen gelblich weissen in Ammoniak löslichen Niederschlag (Berzelius). — Löst man das natürliche Tellur Silber in Salpetersäure auf, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine diamantglänzende zugespitzte quadratische Säulen ab, welche sich in Wasser nicht auflösen und mehr als 1 Aeq. tellurige Säure enthalten (G. Rose).

Tellurigsaurer Strontian stimmt in Darstellung und Verhalten mit dem Barytsalze überein.

Tellurigsäure Thonerde scheidet sich als weisser flockiger Niederschlag aus einer mit tellurigsauerm Alkali versetzten Thonerdelösung ab.

Tellurigsäure Thorerde bildet ein weisses durch doppelte Zersetzung erhaltenes Salz.

Tellurigsaurer Uranoxyd bildet ein blasscitrongelbes Pulver.

Tellurigsäure Yttererde ist ein weisses im Ueberschusse des Yttererdesalzes nicht lösliches Pulver.

Tellurigsaurer Zinkoxyd scheidet sich als weisser flockiger Niederschlag ab, wenn man eine Zinkoxydlösung mit tellurigsauerm Alkali behandelt.

Tellurigsäure Zirkonerde entsteht durch Wechselzersetzung in Form eines weissen flockigen Niederschlages.

## Tellursäure.

Formel:  $\text{TeO}_3$ . Wurde 1832 von Berzelius entdeckt.

Wie die tellurige Säure, so zeigt auch die Tellursäure ein wesentlich verschiedenes Verhalten, je nachdem sie sich im wasserfreien oder im Hydratzustande befindet. Berzelius nimmt aus diesem Grunde zwei Modificationen derselben an und nennt die wasserfreie Säure *a*-Tellursäure und das Hydrat *b*-Tellursäure.

Die Tellursäure bildet sich beim Schmelzen der tellurigen Säure mit Salpeter oder chlosauerm Kali, ferner durch *Einwirkung* von Chlorgas auf telluriges Alkali, sowie auch in *geringer Menge* beim Auflösen von Tellur in Königswasser.

Zur Darstellung der Tellursäure verfährt man, nach Berzelius, auf folgende Weise. Man schmilzt wasserfreie tellurige Säure mit ihrem gleichen Gewichte kohlsauren Kalis oder Natrons zusammen, löst die Masse in Wasser auf, fügt der Lösung noch wenigstens 1 Thl. Kalihydrat hinzu und leitet durch diese Flüssigkeit so lange Chlorgas, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht. Etwa vorhandene Schwefelsäure und Selensäure schlägt man durch einige Tropfen Chlor-

barium nieder, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak. Hierauf giebt man so lange Chlorbariumlösung hinzu, als noch ein Niederschlag von tellursaurem Baryt entsteht. Nachdem derselbe eine körnige Beschaffenheit angenommen hat, wird er filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Vier Theile des so erhaltenen Barytsalzes werden alsdann mit einem Gemische aus 1 Thl. englischer Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, worauf man die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt und hierauf der freiwilligen Verdunstung überlässt. Um die abgeschiedenen Krystalle der Tellursäure von etwa noch anhängender Schwefelsäure zu befreien, werden dieselben zerrieben, mit Alkohol gewaschen und umkrystallisirt. — Nach Oppenheim<sup>1)</sup> gelangt man nach folgender Methode rascher und vollständiger zum Ziele. Man schmilzt gleiche Aequivalente tellurige Säure, chloresaures Kali und Kalihydrat zusammen, löst die geschmolzene Masse in Wasser und fällt die Tellursäure, wie vorher, durch Chlorbarium aus. Die aus der im Wasserbade concentrirten Lösung ausgeschiedenen Krystalle von Tellursäure werden durch zweimaliges Umkrystallisiren von Schwefelsäure befreit erhalten. Der Rest der in Schwefelsäure gelösten Tellursäure wird durch Alkohol ausgefällt.

Bei langsamem Verdunsten scheidet sich das Tellursäurehydrat,  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3$ , in schönen Krystallen des hexagonalen Systemes aus. Sie bilden meistens Zwillinge und sind scheinbar dem Gyps isomorph (Oppenheim). Die Tellursäure besitzt einen metallischen Geschmack und röthet Lackmus schwach. Kaltes Wasser löst die Säure in beträchtlicher Menge aber nur langsam auf; von kochendem Wasser wird dieselbe in jedem Verhältnisse aufgenommen; in Alkohol ist dieselbe wenig oder gar nicht löslich; von Säuren und Alkalien wird sie aufgelöst. — Bei etwas über  $100^\circ\text{C}$ . verliert das Tellursäurehydrat,  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3$ , unter Beibehaltung der Form, 2 Aeq. Krystallwasser. Diese Säure mit 1 Aeq. Wasser scheint auf den ersten Augenblick ganz unlöslich in Wasser zu sein; bei längerer Einwirkung besonders bei Siedhitze löst sich dieselbe indessen zwar sehr langsam aber doch vollständig auf. Erhitzt man das Säurehydrat noch stärker, jedoch nicht bis zum Glühen, so verliert sie auch das letzte Aequivalent Wasser und geht in wasserfreie Tellursäure über. Diese letztere stellt eine schön pomeranzengelbe Masse dar, welche noch ganz die Form der Krystalle zeigt. Die wasserfreie Säure zeichnet sich durch ihr indifferentes Verhalten gegen chemische Agentien aus. Sie wird weder von kaltem noch von kochendem Wasser aufgelöst; kalte Chlorwasserstoffsäure, heisse und kalte Salpetersäure, sowie Kalilauge greifen dieselbe nicht an. Von sehr concentrirter Kalilauge wird die wasserfreie Tellursäure beim Kochen allmählig in Hydrat übergeführt und aufgelöst. Von Chlorwasserstoffsäure wird dieselbe bei längerem Digeriren unter Entwicklung von Chlorgas als tellurige Säure aufgelöst. Leitet man durch eine sehr verdünnte Auflösung der Tellursäure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so entsteht anfangs keine Veränderung. Lässt man aber die Flüssigkeit einige Zeit in einer verschlossenen Flasche an einem warmen Orte stehen, so färbt sie sich nach einiger Zeit braun und zuletzt überzieht

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 272.

sich die innere Wandung der Flasche mit einer metallisch glänzenden Rinde von Schwefeltellur. Bei einer Temperatur, welche nur wenig höher liegt als diejenige, bei der das letzte Wasseräquivalent entweicht, verliert die Tellursäure Sauerstoff und verwandelt sich in tellurige Säure.

**Tellursaure Salze, Tellurate.** Die Tellursäure bildet mit Basen neutrale Salze,  $\text{RO} \cdot \text{TeO}_3$ , zweifach-saure,  $\text{RO} \cdot \text{HO} \cdot 2 \text{TeO}_3$ , und vierfach-saure Salze,  $\text{RO} \cdot 3 \text{HO} \cdot 4 \text{TeO}_3$ . Mehrere dieser Salze existiren in zwei Modificationen, in einer farblosen in Wasser oder in Säuren löslichen, und in einer meistens gelben in Wasser und Säuren unlöslichen Modification. Die Alkalisalze der ersten Modification sind in Wasser löslich, die Salze der übrigen Basen entweder schwerlöslich oder unlöslich. Chlorwasserstoffsäure löst dieselben auf; diese Lösung lässt sich ohne getrübt zu werden mit Wasser verdünnen und entwickelt beim Erhitzen Chlor in Folge des Ueberganges der Tellursäure in tellurige Säure; schwefligsaure Alkalien fallen aus derselben metallisches Tellur. — Chlorbarium schlägt aus den Auflösungen der neutralen tellursauren Salze tellursauren Baryt nieder. — In dem Löthrohrverhalten stimmen die tellursauren Salze mit den tellurigsaurigen Salzen überein.

**Tellursaures Ammoniumoxyd, neutrales,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{TeO}_3$ .** Zur Darstellung desselben versetzt man eine siedende Lösung des neutralen Kalisalzes mit Salmiak und etwas Ammoniak. Beim Erkalten schießt dasselbe in körnigen Krystallen an. In Wasser ist es leicht löslich, schwer löslich dagegen in einer ammoniakalischen oder salmiakhaltigen Flüssigkeit (Berzelius).

**Zweifach-saures Salz,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot 2 \text{TeO}_3$ ,** schlägt sich beim Vermischen einer gesättigten Lösung des zweifach-tellursauren Natrons mit Salmiak nieder; es bildet eine klebrige in Wasser schwer lösliche Masse. Beim Kochen mit Wasser in offenen Gefässen verliert es Ammoniak; in verschlossenen Gefässen mit Wasser erhitzt, schmilzt das Salz theilweise zu einer weissen beim Erkalten erstarrenden Masse, theilweise löst sich dasselbe im Wasser auf und schießt daraus beim Erkalten in feinen Krystallkörnern an (Berzelius).

**Vierfach-saures Salz,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot 4 \text{TeO}_3$ ,** wird durch Fällung des vierfach-tellursauren Natrons mittelst Salmiak als weisser flockiger Niederschlag erhalten; es scheidet sich aber auch aus der Lösung des neutralen Salzes aus, wenn man dieselbe freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten lässt. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol so gut wie gar nicht löslich (Berzelius).

**Tellursaurer Baryt.** Die Barytsalze der Tellursäure werden sämmtlich durch wechselseitige Zersetzung erhalten. Das neutrale Salz,  $\text{BaO} \cdot \text{TeO}_3 + 3 \text{HO}$ , scheidet sich dabei als voluminöser Niederschlag aus, der bald zusammensinkt und nach dem Trocknen ein weisses Mehl bildet. Das Salz verliert bei  $200^\circ \text{C}$ . das Wasser; es löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser (Berzelius).

**Zweifach-saures Salz,  $\text{BaO} \cdot 2 \text{TeO}_3 + 3 \text{HO}$ ,** bildet eine voluminöse flockige nicht zusammenfallende Masse und ist in Wasser leichter löslich als das vorige (Berzelius).

**Vierfach-saures Salz,  $\text{BaO} \cdot 4 \text{TeO}_3$ ,** bildet eine voluminöse in Wasser leichter als die vorigen lösliche Masse, welche sich beim Erhitzen gelb färbt, beim Erkalten aber wieder weiss wird (Berzelius).



**Tellursaures Bleioxyd.** Sämmtliche bekannte Verbindungen von Tellursäure und Bleioxyd werden durch doppelte Zersetzung dargestellt. Das neutrale Salz,  $\text{PbO} \cdot \text{TeO}_3$ , bildet einen weissen schweren in Wasser etwas löslichen Niederschlag. — Das zweifach-saure Salz,  $\text{PbO} \cdot 2\text{TeO}_3$ , löst sich etwas leichter in Wasser und ist gleichfalls weiss. — Das vierfach-saure Salz,  $\text{PbO} \cdot 4\text{TeO}_3$ , färbt sich beim Glühen gelb, wird aber beim Erkalten wieder weiss; es löst sich ziemlich leicht in Wasser. — Ein basisches Salz scheidet sich als weisser voluminöser in Wasser nicht ganz unlöslicher Niederschlag aus, wenn man die Lösung eines neutralen tellursauren Alkalis mit Bleiessig fällt (Berzelius). — Eine Doppelverbindung von tellursau-rem und salpetersau-rem Bleioxyd bildet sich, nach Oppenheim, wenn man die Lösung des salpetersauren Bleioxydes mit freier Tellursäure versetzt. Die Verbindung stellt ein weisses Pulver dar.

**Tellursaures Chromoxyd** bildet graugrüne bei durchfallendem Lichte röthliche Flocken; es löst sich im Ueberschusse des zur Darstellung verwendeten Chromsalzes.

**Tellursaures Eisenoxyd** scheidet sich als blassgelber flockiger, im Ueberschusse des angewandten Eisenoxydsalzes löslicher Niederschlag aus.

**Tellursaures Eisenoxydul** scheidet sich in Form eines weissen an der Luft schnell graugrün und zuletzt rostbraun werdenden Niederschlages aus.

**Tellursaures Kadmiumoxyd**,  $\text{CdO} \cdot \text{TeO}_3$ , von Oppenheim dargestellt, scheidet sich als amorpher weisser Niederschlag ab, wenn man neutrale Lösungen von salpetersau-rem Kadmiumoxyd und tellur-sau-rem Alkali zusammenmischt.

**Tellursaures Kali.** Die verschiedenen Verbindungen der Tellursäure mit Kali können durch Auflösen der erforderlichen Menge von Tellursäurehydrat und kohlen-sau-rem Kali in heissem Wasser dargestellt werden. Neutrales Salz,  $\text{KO} \cdot \text{TeO}_3 + 5\text{HO}$ . Dasselbe kann auch so dargestellt werden, dass man gepulverte krystallisirte Tellur-säure oder eine concentrirte wässerige Lösung derselben mit Kalilauge übersättigt. Da das Salz in kalihaltigem Wasser sehr schwer löslich ist, so scheidet es sich als weiches schlüpfriges Coagulum aus. Es löst sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim langsamen Abkühlen in nadelförmigen Krystallen aus. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung in mässiger Wärme scheidet sich das Salz als eine durchscheinende gummiartige Masse aus. — Die Kry-stalle backen beim Erhitzen unter Verlust von Wasser zu einer weissen Masse zusammen. An der Luft werden sie feucht ohne zu zerfliessen, indem sie sich in ein Gemenge von zweifach-tellursau-rem und kohlen-sau-rem Kali verwandeln. Versetzt man die Lösung des Salzes mit einer kleineren oder grösseren Menge einer stärkeren Säure, so scheidet sich je nach der Menge der zugesetzten Säure, zweifach- oder vierfach-saures Salz ab (Berzelius).

**Zweifach-saures Salz**,  $\text{KO} \cdot 2\text{TeO}_3 + 4\text{HO}$ , ist in kaltem Wasser schwierig in heissem Wasser weit leichter löslich; es scheidet sich aus der heissen Lösung beim langsamen Abkühlen in feinwolligen Krystallisationen aus. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung im Wasserbade bleibt es als eine weisse an den Rändern gummiartige Salzmasse zurück. Es reagirt alkalisch und schmeckt metallisch etwas

alkalisch. Schon weit unter Rothglühhitze verliert es das Wasser und färbt sich gelb. Uebergiesst man die gelbe Masse mit Wasser, so löst sich neutrales tellursaures Kali auf und es bleibt ein gelbes vierfach-saures Salz zurück (Berzelius).

Vierfach-saures Salz; 1) *b*-Tellursäure enthaltend,  $\text{KO} \cdot 4\text{TeO}_3 + 4\text{HO}$ . Es stellt ein weisses lockeres Pulver dar, welches etwas in Wasser löslich ist. Der grösste Theil des Wassers geht schon bei gelinder Hitze fort, eine geringe Menge desselben aber erst, wenn das Salz bereits gelb geworden ist; bei stärkerem Glühen im Platintiegel bleibt tellurigsames Kali zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung erleidet es eine partielle Zersetzung, indem die Krystalle zweifach-saures Salz beigemengt enthalten, während sich in der Mutterlauge freie Tellursäure befindet (Berzelius). — 2) *a*-Tellursäure enthaltend. Dieses Salz entsteht beim Glühen des vierfach-*b*-tellursauren Kalis, ferner wenn man wasserhaltige Tellursäure recht innig mit einem Kalisalze (Salpeter oder Chlorkalium) mengt, und das Gemenge sehr mässig erhitzt, sowie auch durch Erhitzen von telluriger Säure mit chlorsaurem Kali oder durch Einwirkung von Chlorgas auf erwärmtes tellurigsames Kali. Es bildet ein gelbes bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Königswasser, sowie in Kalilauge unlösliches Pulver. In kochender Salpetersäure löst sich dasselbe langsam auf, schneller in schmelzendem Kalihydrat. Hierbei geht die *a*-Tellursäure in *b*-Tellursäure über (Berzelius).

Tellursaurer Kalk, neutraler,  $\text{CaO} \cdot \text{TeO}_3$ , wird durch doppelte Zersetzung in Gestalt von weissen nicht zusammenhängenden Flocken erhalten. Das Salz ist in heissem Wasser löslich (Berzelius).

Tellursaures Kobaltoxydul fällt beim Vermischen der betreffenden Lösungen in voluminösen bläulich rothen Flocken nieder.

Tellursaures Kupferoxyd, durch doppelte Zersetzung erhalten. Das neutrale Salz ist seladongrün; das zweifach-saure Salz etwas heller grün.

Tellursaures Lithion. Die Lithionsalze werden wie die entsprechenden Kalisalze dargestellt. Die Lösungen des neutralen und zweifach-sauren Salzes trocknen zu gummiartigen Massen ein. — Das vierfach-saure Salz ist gleichfalls eine gummiartige Masse, welche bei  $100^\circ\text{C}$ . in ein weisses unlösliches Pulver übergeht; bei noch stärkerem Erhitzen färbt es sich unter Verlust von Wasser gelb (Berzelius).

Tellursaure Magnesia. Zur Darstellung dieser Salze müssen die anzuwendenden Lösungen der einzelnen Salze sehr concentrirt sein, da dieselben leichter in Wasser löslich sind, als die tellursauren Salze der übrigen alkalischen Erden. Das neutrale und zweifach-saure Salz werden beide als weisse flockige Niederschläge erhalten (Berzelius).

Tellursaures Manganoxxydul scheidet sich in Form von weissen Flocken ab, welche einen schwachen Stich ins Röthliche zeigen.

Tellursaures Natron. Die Natronsalze der Tellursäure gleichen im Allgemeinen den entsprechenden Kalisalzen und lassen sich wie diese darstellen. Man kennt ein neutrales, ein zweifach- und ein vierfach-saures Salz. Das erstere hat nur 2 Aeq. Wasser.

**Tellursaures Nickeloxydul** wird durch wechselseitige Zersetzung in Gestalt von blassgrünlichen Flocken erhalten.

**Tellursaures Quecksilberoxyd** schlägt sich beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und neutralem tellursauren Alkali in voluminösen weissen Flocken nieder (Berzelius).

**Tellursaures Quecksilberoxydul** wird erhalten, wenn man fein gepulvertes krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung von neutralem tellursauren Alkali übergiesst. Es bildet einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Wendet man beide Salze in Auflösung an, so färbt sich der anfangs braune Niederschlag, wahrscheinlich in Folge der freien Säure in der Quecksilbersalzlösung, sehr bald blassgelb, möglicherweise unter Bildung von zweifach-saurem Salze (Berzelius). — Ein Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit tellursaurem Quecksilberoxydul entsteht, nach Oppenheim, auf Zusatz von freier Tellursäure zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es bildet einen anfangs weissen käsigen Niederschlag, der sich an der Luft schwach gelb färbt.

**Tellursaures Silberoxyd.** Man kennt ein neutrales, zwei saure und zwei basische Silberoxydsalze der Tellursäure. Die ersteren werden durch doppelte Zersetzung concentrirter Lösungen des Silberoxydsalzes und der neutralen tellursauren Alkalien erhalten.

Das neutrale Salz,  $\text{AgO} \cdot \text{TeO}_3$ , ist ein dunkelgelbes Pulver; es wird durch Wasser besonders durch kochendes Wasser in lösliches saures und unlösliches basisches Salz zersetzt und nimmt dabei eine dunklere Farbe an. Die ammoniakalische Lösung ist farblos (Berzelius). — Eine Doppelverbindung von salpetersaurem mit tellursaurem Silberoxyd scheidet sich beim Zusatze freier Tellursäure zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sofort als krystallinischer farbloser Niederschlag ab, welcher sich an der Luft schwach gelb färbt und beim Uebergiessen mit Ammoniak braun wird. Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Doppelverbindung unter Abscheidung von Chlorsilber (Oppenheim).

Das zweifach- und vierfach-saure Salz sind rothgelbe flockige Niederschläge.

**Drittel-saures Salz**,  $3\text{AgO} \cdot \text{TeO}_3$ , entsteht beim Vermischen der Lösung des neutralen tellursauren Silberoxyds in Ammoniak mit Ammoniak enthaltender Silberlösung; es bleibt beim Abdampfen als schwarzbraune Salzmasse zurück. — Dieselbe Verbindung scheidet sich auch als rothgelber aber bald schwarzbraun werdender Niederschlag ab, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit zweifach-tellursaurem Kali fällt.

**Zweidrittel-saures Salz**,  $3\text{AgO} \cdot 2\text{TeO}_3$ , bleibt beim Auskochen des neutralen Salzes mit Wasser als wasserfreies leberbraunes Pulver zurück (Berzelius).

**Tellursaures Strontian** stimmt in Darstellung und Eigenschaften mit dem Kalksalze überein.

**Tellursaure Thonerde** wird als weisser Niederschlag durch doppelte Zersetzung erhalten und löst sich im Ueberschusse des Thonerdesalzes.

**Tellursaure Thorerde** ist ein weisses im Ueberschusse des Thorerdesalzes unlösliches Pulver.

**Tellursaures Uranoxyd** stellt ein blassgelbes Pulver dar.



Tellursaure Yttererde, neutrale und zweifach-saure, entstehen durch Fällung der entsprechenden Lösungen von tellursaurem Alkali mit Yttererdesalz.

Tellursaure Zirkonerde, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein weisses Pulver. Gr.

Tellurselen, Tellurseleniet. Tellur und Selen lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; ihre Vereinigung erfolgt unter Wärmeentwicklung. Man erhält dabei eine eisengraue spröde Masse von krystallinischem Bruche, die schon unter der Glühhitze schmilzt, in höherer Temperatur siedet und unter Luftabschluss unzersetzt verdampft. Beim Erhitzen an der Luft bilden sich daraus farblose Tropfen, welche möglicherweise selensaures Telluroxyd sind (Berzelius). Gr.

Tellursilber, syn. Sylvanit.

Tellursilber, Hessit, geschmeidiges Tellursilber, untheilbares Tellur, *Telluric Silver*;  $\text{AgTe}$  nach den Analysen von G. Rose<sup>1)</sup> des von der Grube Sawodinski am Altai, und von Petz<sup>2)</sup> des von Nagyag in Siebenbürgen. Es ist derb, mit Spuren von Krystallisation, ist körnig abgesondert und hat ebenen Bruch, ist zwischen blei- und stahlgrau, geschmeidig, und hat das specif. Gewicht = 8,31 bis 8,56. Vor dem Löthrohre schmilzt es auf Kohle zu einer schwarzen Kugel, auf der sich beim Erkalten weisse Pünktchen oder Silberdendriten zeigen. Mit Soda wird es zu einem Silberkorn reducirt, welches bisweilen goldhaltig ist, weshalb das Tellurgoldsilber getrennt wurde. In Salpetersäure ist es auflöslich, und aus der Lösung krystallisirt tellurigsaurer Silberoxyd.

Im Uebrigen scheinen mehrere Tellursilber vorzukommen, welche sich durch die Krystallisation einerseits, und durch die Zusammensetzung andererseits unterscheiden. Die Angabe nämlich von Hess, dass das Tellursilber von der Grube Sawodinskoi rhomboëdrische Krystalle bildet, berichtete N. v. Kokscharow<sup>3)</sup> dahin, dass verzogene Pyritkryställchen mit einer Haut von Tellursilber überzogen zu einer irrigen Ansicht verleiteten, während W. P. Blake<sup>4)</sup> über ein Vorkommen von Tellursilber bei Georgetown in Californien berichtete, welches hexaëdrische Krystalle auf der einen Seite einer derben Partie zeigte, das Innere aber keine Krystallisation anzeigt. Die Farbe ist dunkler als die des Hessit genannten vom Altai, und G. J. Brush<sup>5)</sup> bestätigte den Tellurgehalt und fand das specif. Gewicht = 8,33. Kennigott<sup>6)</sup> dagegen beobachtete an einem Exemplare Tellursilber von Nagyag undeutlich ausgebildete orthorhombische Krystalle, und an einem Krystalle von Feretschell bei Zalathna eine sehr flächenreiche orthorhombische Combination. Hiermit stimmt auch eine neuere Angabe von K. Peters<sup>7)</sup> überein, welcher das Tellursilber von Rezbanya in Ungarn feinblättrig, körnig und orthorhombisch krystallisirt fand.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 67. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. LVII, S. 471. — <sup>3)</sup> Dessen Materialien zur Mineralogie Russlands, Bd. II, S. 181. — <sup>4)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XXIII, S. 270. — <sup>5)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XXIV, p. 120. — <sup>6)</sup> Dessen Uebers. d. Result. min. Forsch. 1853, S. 127. — <sup>7)</sup> Wien. Akad. Ber. Bd. XLIV, S. 110.

Malaguti und Durocher<sup>1)</sup> endlich untersuchten ein Tellursilber aus Sibirien, welches das specif. Gewicht = 8,071 und als Bestandtheile 48,5 Tellur auf 51,5 Silber ergab, wonach dasselbe der Formel  $\text{Ag}_2\text{Te}_3$  entsprechen würde. Dasselbe ist grobkörnig, die Körner bilden Polyëder mit abgerundeten Kanten, und könnten tesserale Krystalloide sein. Die Farbe ist bläulichgrau etwas heller als die des Bleiglanzes. K.

Tellursilberblei, syn. Sylvanit.

Tellursilbergold, syn. Sylvanit.

**Tellursulfide.** Schwefel und Tellur lassen sich in jedem beliebigen Verhältnisse zusammenschmelzen. Durch geringe Mengen von Tellur erhält der Schwefel eine rothe Farbe. Man kennt zwei der tellurigen Säure und der Tellursäure entsprechende feste Verbindungen beider Elemente.

### Tellursupersulfür.

**Telluriges Sulfid (Berzelius); Zweifach-Schwefeltellur.** Zusammensetzung;  $\text{TeS}_2$ . Von Berzelius entdeckt.

Diese Verbindung fällt als brauner Niederschlag zu Boden, wenn man durch eine Auflösung der tellurigen Säure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Das Tellursupersulfür ist eine braunschwarze Masse, welche beim Reiben Metallglanz und bleigraue Farbe annimmt. Es schwillt beim Erhitzen auf, ohne vollständig zu schmelzen, und erstarrt nachher beim Erkalten zu einer blasigen grauen Masse. In höherer Temperatur zerfällt die Verbindung in sich verflüchtigenden Schwefel und zurückbleibendes Tellur. Das Tellursupersulfür löst sich langsam aber vollständig in kochender Kali- und Natronlauge mit dunkelgelber Farbe auf; in concentrirtem Ammoniak löst es sich nur im frisch gefällten Zustande etwas auf (Berzelius). — Das Tellursupersulfür ist eine Sulfosäure, welche sich mit Sulfobasen zu Sulfotelluriten vereinigt; es löst sich daher in Sulfhydraten unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf.

Die Sulfotellurite der Alkalimetalle und des Magnesiums werden am besten durch Sättigen der wässerigen Lösungen der betreffenden tellurigen sauren Salze mit Schwefelwasserstoffgas erhalten; die Verbindungen der Metalle der alkalischen Erden, Erden und Schwermetalle erhält man durch doppelte Zersetzung. — Die festen wasserfreien Verbindungen der Alkalimetallsulfide besitzen eine braungelbe Farbe, diejenigen welche Krystallwasser enthalten sind blassgelb; sie lösen sich leicht in Wasser mit blassgelber Farbe auf, schwieriger und unter Abscheidung von Tellursupersulfür in Alkohol. Säuren schlagen aus der Lösung Tellursupersulfür nieder. Im trockenen Zustande können diese Verbindungen unter Luftabschluss geglüht werden ohne Zersetzung zu erleiden, und halten sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange unverändert an der Luft; ihre Lösungen dagegen zersetzen sich schnell unter Bildung von unterschwefligsaurem Alkali und Abscheidung von Tellursupersulfür. Die Verbindungen der Schwermetalle verlieren meistens beim Glühen in verschlossenen Gefäßen den ganzen Schwefelgehalt,

<sup>1)</sup> Annales des min. T. XVII, p. 60.

oder nur einen Theil desselben und lassen dann reines Tellurmetall oder ein Gemenge desselben mit Schwefelmetall (Berzelius).

Ammoniumsulfotellurit,  $3\text{NH}_4\text{S} \cdot \text{TeS}_2$ , wird durch Sättigen einer Lösung von tellurigsaurem Ammoniumoxyd mit Schwefelwasserstoffgas erhalten und krystallisirt beim Verdampfen im Vacuum über Pottasche in blassgelben vierseitigen Säulen aus, welche in der Luft Schwefelammonium verlieren.

Bariumsulfotellurit bildet sich beim Kochen von Schwefelbarium mit Tellursupersulfür und Wasser. Es scheidet sich beim Verdunsten des Filtrates im Vacuum in grossen durchsichtigen blassgelben schief abgestumpften vierseitigen Säulen ab, ist ziemlich beständig an der Luft und löst sich nur sehr langsam in Wasser auf.

Bleisulfotellurit wird durch doppelte Zersetzung aus der Lösung eines Alkalisulfotellurits mit essigsauerm Bleioxyd erhalten, und bildet einen braunen beim Trocknen schwarz werdenden Niederschlag.

Calciumsulfotellurit ist eine gelbe amorphe in Wasser etwas lösliche Masse.

Ceriumsulfotellurit wird durch doppelte Zersetzung als braungelber allmähig dunkler werdender Niederschlag erhalten.

Eisensulfotellurit, a. Eisensulfür enthaltend, ist ein schwarzer Niederschlag; b. Eisensulfid enthaltend, bildet dunkelbraune Flocken, welche zu einer leicht schmelzbaren Masse zusammenbacken.

Goldsulfotellurit,  $\text{AuS}_3 \cdot \text{TeS}_2$ , setzt sich in Form von voluminösen schwarzen Flocken aus einem Gemische von Goldchloridlösung und Kaliumsulfotellurit nach mehrtägigem Stehen ab.

Kadmiumsulfotellurit wird durch Fällung der Lösung von salpetersauerm Kadmiumoxyd mit Kaliumsulfotellurit erhalten. Der anfangs braungelbe Niederschlag färbt sich nach und nach dunkler.

Kaliumsulfotellurit,  $3\text{KS} \cdot \text{TeS}_2$ , wird durch Sättigen der Lösung von tellurigsauerm Kali mit Schwefelwasserstoffgas dargestellt und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in vierseitigen blassgelben Prismen ab, welche leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Diese erstarrt zu einer braungelben in Wasser wieder löslichen Masse. An feuchter Luft zersetzt sich die Verbindung unter Schwärzung.

Lithiumsulfotellurit. Die Lösung dieser Verbindung trocknet im Vacuum zu einer blassgelben amorphen Masse ein, welche sich an der Luft leicht zersetzt.

Magnesiumsulfotellurit. Zur Darstellung desselben fällt man die Bariumverbindung durch schwefelsaure Magnesia und dampft das Filtrat im Vacuum ab. Die Verbindung bildet eine blassgelbe krystallinische in Wasser und Weingeist lösliche Salzmasse.

Natriumsulfotellurit,  $3\text{NaS} \cdot \text{TeS}_2$ , wird wie die entsprechende Kaliumverbindung erhalten und bildet eine nicht krystallinische blassgelbe an der Luft leicht zersetzbare Masse.

Platinsulfotellurit,  $3\text{PtS}_2 \cdot 2\text{TeS}_2$ , wird durch Vermischen der Lösungen von Kaliumsulfotellurit und Platinchlorid dargestellt, und scheidet sich aus der dunkelgelben Flüssigkeit erst nach einigen Tagen in durchscheinenden dunkelblauen Flocken aus, welche nach dem Trocknen schwarz erscheinen.



Quecksilbersulfotellurit; a.  $3\text{Hg}_2\text{S} \cdot \text{TeS}_2$ , durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet einen dunkelbraunen Niederschlag und verwandelt sich beim Erhitzen unter Freiwerden von Quecksilber in b.  $3\text{HgS} \cdot \text{TeS}_2$ , eine gelbbraune Masse.

Silbersulfotellurit,  $3\text{AgS} \cdot \text{TeS}_2$ , bildet einen durch Wechselzersetzung entstehenden voluminösen schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen durch Reiben Metallglanz annimmt.

Strontiumsulfotellurit wird wie das Bariumsalz dargestellt, es bildet eine blassgelbe ziemlich lultbeständige in Wasser lösliche Masse.

Wismuthsulfotellurit, durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet einen dunkelbraunen nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag.

Zinksulfotellurit,  $3\text{ZnS} \cdot \text{TeS}_2$ , entsteht durch Wechselzersetzung. Der anfangs hellgelbe Niederschlag wird nach und nach braun.

### Tellursupersulfid.

Tellursulfid (Berzelius), Dreifach-Schwefeltellur. Zusammensetzung:  $\text{TeS}_3$ . Von Berzelius entdeckt.

Zur Darstellung dieser Verbindung sättigt man eine Auflösung der Tellursäure mit Schwefelwasserstoffgas und lässt die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche an einem warmen Orte stehen. Aus der braunen Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung allmähig ab und überzieht die Gefäßwandungen mit einer schwarzgrauen metallgänzenden Haut, welche sich leicht in Flittern abreiben lässt. — Mit Sulfobasen bildet das Tellursupersulfid Sulfotellurate oder Dreifachschwefeltellur-Salze, welche indessen noch wenig untersucht sind. Oppenheim <sup>1)</sup> hat das Kalium- und Natriumsalz dargestellt. — Das Tellursupersulfid-Kalium wird erhalten, wenn man die Lösung des tellursäuren Kalis mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nachdem man von dem entstandenen schwarzen Niederschlage von Tellursupersulfid, der sich auf Zusatz von Kalilauge und neues Einleiten von Schwefelwasserstoffgas nicht wieder auflöst, abfiltrirt hat, lässt sich das Filtrat durch Kochen unzerlegt concentriren. Die Lösung nimmt dabei eine rothe Farbe an und setzt das Salz als eine undeutlich körnig krystallinische Masse von hellgelber Farbe ab. — Tellursupersulfid-Natrium entsteht wie das vorige Salz. Setzt man, nachdem sich der Niederschlag von Tellursupersulfid abgeschieden hat, Natronlauge hinzu und leitet von Neuem Schwefelwasserstoffgas ein, so löst sich der Niederschlag leicht wieder auf; aus der fast zur Trockne verdampften Lösung scheidet sich die Verbindung in schwefelgelben Krystallnadeln aus. Gr.

Tellurwasserstoff, Wasserstofftellurid, Tellurwasserstoffsäure, Hydrotellursäure, Tellurwasserstoffgas; *Acide hydrotellurique*. Zusammensetzung:  $\text{HTe}$ . Von Davy entdeckt im Jahre 1810.

Diese Verbindung entsteht analog dem Schwefelwasserstoff, wenn man ein Tellurmetall, Tellurkalium, Tellureisen, Tellurzink, Tellurzinn

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 279.

u. dergl. in einer Gasentwickelflasche mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure übergiesst. Das entweichende Tellurwasserstoffgas, welches über Quecksilber aufgefangen wird, besitzt einen dem Schwefelwasserstoff ganz ähnlichen Geruch, ist farblos, löst sich in Wasser auf, röthet anfangs Lackmus, verliert diese Eigenschaft jedoch durch Waschen mit Wasser. Specif. Gewicht = 4,489 (Bineau). Das Gas zersetzt sich sowohl für sich als auch in der wässerigen Lösung durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung von Tellur. Es ist brennbar und verbrennt mit bläulicher Flamme; Chlorgas schlägt aus dem Gase sogleich Tellur nieder, welches sich alsbald in Chlortellur verwandelt. Der Tellurwasserstoff fällt aus den Auflösungen der Metallsalze unlösliche Tellurmetalle und bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden auflösliche Tellurete.

Gr.

Tellurwismuth, Tetradymit, Tellurwismuthglanz, rhomboëdrischer Wismuthglanz, prismatischer Wismuthglanz, rhomboëdrischer Eutomglanz, Molybdänsilber von deutsch Pilsen, Tellurwismuthsilber, elastischer Eutomglanz, Markasitglanz, Wismuthspiegel, Spiegelwismuth, Spiegelglanz, Selenwismuth, Bornine, Josëit, Pilsenit, *Argent molybdique*, *Telluric Bismuth*, nach den neueren Ansichten von Miller, G. Rose und C. Rammelsberg <sup>1)</sup> keine bestimmte Verbindung des Tellur und Wismuth, sondern isomorphe Mischungen der darin vorkommenden Elemente. Ausser Tellur und Wismuth enthalten die sehr verschiedenartigen Vorkommnisse des Tellurwismuths noch Selen und Schwefel, zuweilen noch etwas Gold, Silber, ein wenig Eisen oder Kupfer.

	Von Schoubkau			Von Pilsen nach Wehrle	Aus Brasilien nach Damour	
	nach					
	Wehrle	Berzelius	Hruschauer			
Wismuth . .	60,0	58,3	59,2	61,1	79,1	78,4
Tellur . . .	34,6	36,0	35,8	29,7	15,9	15,6
Schwefel . .	4,8	4,3	4,6	2,8	8,1	} 4,5
Selen . . .	Spur	—	—	—	1,5	

	Aus Virginien nach Genth				Aus Nord-Carolina nach Genth	Aus Georgia		Aus Cumberland nach Rammelsberg
						nach Genth	nach Jackson	
Wismuth	58,0	53,8	51,5	—	61,3	50,8	50,97	84,38
Tellur . .	48,2	47,0	49,8	46,1	33,8	48,2	47,25	6,73
Schwefel	—	—	—	0,3	5,2	—	—	6,43
Selen . .	—	Spur	—	—	Spur	Spur	1,18	—

<sup>1)</sup> Dessen Handb. d. Mineralchemie S. 5.

Wenn nun auch in der rhomboëdrischen Krystallisation des Wismuths und der hexagonalen des Tellurs die Ansicht über die isomorphe Mischung der Elemente Wismuth und Tellur eine Stütze fände, da das Tellurwismuth rhomboëdrisch krystallisirt, so lassen doch die nicht unerheblichen Mengen von Schwefel und Selen einiges Bedenken gegen diese Ansicht aufkommen. Es ist freilich nicht zu läugnen, dass die vielfachen Analysen des Tellurwismuths am einfachsten durch obige Ansicht ihre Erledigung finden, weil in Folge dieser keine bestimmte Formel nothwendig ist, welche bis jetzt nicht übereinstimmend aufgestellt werden konnte, doch ist dabei nicht unberücksichtigt zu lassen, dass mehrere Analysen zu der Formel  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  geführt haben, was dann nur als ein Zufall angesehen werden müsste. Tellurwismuth wurde analysirt: solches aus Virginien von F. A. Genth<sup>1)</sup>, aus Georgia von F. A. Genth<sup>2)</sup> und C. T. Jackson<sup>3)</sup>, aus Virginien von Jackson<sup>4)</sup> und von Fisher<sup>5)</sup>, von Schoubkau bei Schemnitz in Ungarn von Berzelius<sup>6)</sup>, Wehrle<sup>7)</sup> und Hruschauer<sup>8)</sup>, von Deutsch-Pilsen in Ungarn von Wehrle<sup>9)</sup>, aus Nord-Carolina von F. A. Genth<sup>10)</sup>, aus Cumberland von C. Rammelsberg<sup>11)</sup>, aus Brasilien von A. Damour<sup>12)</sup> (s. vor. Seite), und es ergaben gerade diejenigen, welche nur Wismuth und Tellur enthalten, die Formel  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , wogegen einige mit Schwefel zur Formel  $\text{Bi}_2(\text{Te}_3, \text{S}_3)$ , andere zu anderen Formeln führten. Das Tellurwismuth krystallisirt hexagonal, spitze Rhomboëder mit dem Endkantenwinkel  $= 66^\circ 40'$ , nach Haidinger mit der Basisfläche combinirt bildend, welche zu Vierlingskrystallen verwachsen sind; es ist vollkommen basisch spaltbar, und dünne Blättchen sind mehr oder weniger, auch etwas elastisch biegsam, auch bildet es körnig blättrige Aggregate. Es ist zwischen zinnweiss und stahlgrau, auf den Spaltungsflächen stark glänzend, äusserlich wenig bis matt, milde, hat die Härte  $= 1,0$  bis  $2,0$ , und das specif. Gewicht  $= 7,2$  bis  $7,9$ . Vor dem Löthrohre schmilzt es ziemlich leicht, beschlägt die Kohle gelb und weiss, und zeigt nach dem Gehalte an Schwefel und Selen sonst noch verschiedenes Verhalten; in Salpeter- und Schwefelsäure ist es löslich. K.

Tellurwismuthglanz s. Tellurwismuth.

Tellurwismuthsilber s. Tellurwismuth.

Temperatur (von *temperare*, mässigen) eines Körpers nennt man den Grad seiner Erwärmung; die Mittel diese Temperatur näher anzugeben sind in den Artikeln Thermometer und Pyrometer zusammengestellt.

Ueber die Temperatur der Atmosphäre enthält der Artikel Atmosphäre das Wesentliche (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 416).

Die täglichen Variationen der Temperatur an der Erdoberfläche werden schon bei geringer Tiefe im Erdboden unmerklich, in Brüssel z. B. bei  $3\frac{4}{5}$  Fuss Tiefe. Dabei treten das jährliche Maximum und

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 466. — <sup>2)</sup> Kenngott's Uebers. 1859, S. 116. — <sup>3)</sup> Sillim. Americ. Journ. Bd. XXVIII, S. 142. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. VI, S. 188, Bd. X, S. 78. — <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. VII, S. 282. — <sup>6)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 595. — <sup>7)</sup> Schweigg. Journ. Bd. LIX, S. 482. — <sup>8)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 456. — <sup>9)</sup> Baumgärten's Zeitschr. Bd. IX, S. 144. — <sup>10)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 272. — <sup>11)</sup> Dessen V. Suppl. S. 238. — <sup>12)</sup> Annal. de chim. et de phys. T. XIII, p. 372.



jährliche Minimum immer später auf und ihre Differenz wird immer kleiner je tiefer man kommt. So fand Quetelet in Brüssel bei einem 24 Fuss tief eingesenkten Thermometer das Maximum der Temperatur erst am 10. December, das Minimum erst am 15. Juni eintreten, das erstere war  $12^{\circ},77$ , das letztere  $11^{\circ},34$  C. In einer Tiefe von 55 bis 60 Fuss verschwindet dieser jährliche Gang des Thermometers in unsern Breiten ganz, und in den tropischen Gegenden, wo die Temperaturdifferenzen der Atmosphäre für das ganze Jahr weit unbedeutender sind, verschwinden diese schon 1 bis 2 Fuss tief unter der Oberfläche. Dies erklärt sich einfach aus der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Bodens. Die mittlere Temperatur solcher eingegrabener Thermometer ist bei geringer Tiefe die der Atmosphäre an dieser Stelle der Erdoberfläche; in grösserer Tiefe nimmt aber die Temperatur der Erde zu, und zwar wie sich aus den Beobachtungen der Temperaturen in Bohrlöchern ergeben hat auf nahe 30 Meter Tiefe um  $1^{\circ}$  C. Diese Beobachtungen erstrecken sich auf ungefähr 2000 Fuss unter der Meeresoberfläche.

Aus dieser höheren Temperatur im Innern der Erde erklärt sich die hohe Temperatur mancher Quellen, welche ohne Zweifel aus grosser Tiefe heraufkommen. Quellen, welche aus geringer Tiefe kommen, haben nahe die mittlere Temperatur ihres Ortes, zuweilen ohne Temperaturwechsel im Laufe des Jahres zuweilen mit solchem.

Die Temperatur der Schweizer Seen fand Saussure im Sommer am Boden zwischen  $4^{\circ},5$  (Bodensee bei 120 Meter Tiefe) und  $6^{\circ},9$  (Bieler See bei 70 Meter Tiefe). Wäre keine Wärmezuleitung vom Boden her vorhanden, so müssten bei der schlechten Wärmeleitung des Wassers solche Seen, welche im Winter an der Oberfläche unter  $4^{\circ}$  C. in ihrer Temperatur herabsinken, in grösserer Tiefe die Temperatur des Maximums der Dichte, also beiläufig  $4^{\circ}$  C. haben.

Das Meer hat in einer Tiefe, welche bei  $40^{\circ}$  Breite 500 Meter, bei  $21^{\circ}$  aber 800 Meter beträgt, nach den Untersuchungen von Lenz die weiter hinab constante Temperatur von  $2^{\circ},2$ ; an einzelnen Orten zeigen sich local andere Temperaturen. In den Polarmeeren ist die Temperatur in der Tiefe im Allgemeinen etwas niedriger.

Die Zunahme der Temperatur der Erde beim Eindringen in diese stimmt mit der Annahme, auf welche die Form der Erde führt, dass diese ursprünglich im geschmolzenen Zustande gewesen sei und sich allmählig im Laufe der Zeiten von aussen her abgekühlt habe. Dieser Annahme steht die andere von Poisson entgegen, welcher die Zunahme der Temperatur im Innern der Erde dem zuschreibt, dass das Sonnensystem früher in einem wärmeren Theile des Weltraums gewesen, dass dort die Erde eine höhere Temperatur äusserlich angenommen habe, welche bis zu einer bestimmten Tiefe nach und nach eingedrungen sei. In dem kälteren Weltraume, in welchem die Erde mit dem Sonnensystem sich jetzt befindet, tritt diese Wärme an der Oberfläche allmählig aus, und die Erdrinde wird also jetzt von Aussen nach Innen wärmer, während nach einer jedenfalls sehr langen Periode diess auch wieder anders werden kann.

Nach beiden Ansichten entsteht die Frage, ist eine Aenderung der mittleren Temperatur der Erde nachweisbar? Laplace hat diese Frage beantwortet: Ist die Temperatur der Erde kleiner geworden, so hat sie sich dem entsprechend zusammengezogen und muss, da ihre lebendige Kraft dieselbe geblieben ist, sich nun schneller um ihre Axe drehen als

früher, oder die Dauer eines Tages muss kleiner geworden sein. Dass dies aber nicht der Fall ist, geht aus der Uebereinstimmung der von Hipparch 150 Jahre vor Christus bestimmten synodischen Umlaufzeit des Mondes mit der in unseren Zeiten bestimmten Grösse dieser Zeit hervor. Man kann aus dieser Uebereinstimmung schliessen, dass der Tag in den zwischen diesen Bestimmungen verflossenen 2000 Jahren noch nicht um den hundertsten Theil einer Secunde sich geändert habe. Hätte sich die Erde indessen um  $1^{\circ}$  abgekühlt, so müsste die Umdrehungszeit derselben, wenn man ihre mittlere Ausdehnung durch die Wärme auch nur gleich der des Glases setzt — und die Metalle dehnen sich viel stärker aus —, um  $\frac{1}{50000}$  ihres Werthes oder um 1,723 Secunden abgenommen haben; diese Umdrehungszeit hat sich aber nicht um 0,01 Secunden vermindert, die Erde sich also nicht um  $\frac{1}{172}$  Grad während dieser 2000 Jahre abgekühlt. Dies schliesst aber natürlich nicht aus, dass eine solche Abkühlung, auf welche uns das Vorkommen von fossilen Thierüberresten, welche einer wärmeren Zone angehören, in der Nähe der Polargegenden schliessen lässt, in viel längeren Zeiträumen stattgefunden haben kann.

Wenn die mittlere Temperatur der Erde in historischer Zeit sich nicht geändert hat, so könnte gleichwohl die mittlere Temperatur der Erdoberfläche eine Aenderung in dieser Zeit erlitten haben. Arago hat für einige Orte nachgewiesen, dass dies nicht oder doch nur in sehr geringem Maasse der Fall war. Die Cultur der Weinberge hört in allen südlichen Ländern auf, in welchen die mittlere Jahrestemperatur  $+ 18^{\circ}$  R. ist, und die Cultur der Dattelbäume im Grossen fängt in den südlichen Ländern da an, wo die mittlere Jahrestemperatur  $17^{\circ}$  R. ist; wo also beides nebeneinander stattfindet, muss die mittlere Jahrestemperatur ungefähr  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  R. sein. Ein solches Land ist Palästina, und war dies schon zur Zeit von Moses, also vor 3300 Jahren, wie die Bezeichnung von Jericho als die Palmenstadt, die Erwähnung der Palmenwälder längs des Jordans, die Benutzung der Datteln als Speise bei den Juden und deren Münzen mit Palmen die voll Datteln hängen, zeigen neben dem, dass in Palästina Wein aus Trauben bereitet wurde.

Wenn aber auch die mittlere Temperatur an einem Orte dieselbe geblieben ist, so können gleichwohl die Winter- und Sommertemperaturen sich geändert haben. So giebt die Vergleichung der Temperaturen, welche im 17. Jahrhundert in Toscana aufgezeichnet wurden, mit den Temperaturen aus unserer Zeit, dass dort die Winter wärmer, dagegen die Sommer kühler geworden sind, was vielleicht von der indessen eingetretenen Abholzung der Apenninen herrührt. So scheint in Frankreich in früheren Jahrhunderten die Weinrebe weiter gegen Norden mit Erfolg cultivirt worden zu sein als jetzt; auch in England werden Weinberge in früherer Zeit angeführt.

Alles dies deutet auf wärmere Sommer, die wahrscheinlich von kältern Wintern begleitet waren. Die Verminderung der Wälder hat diese Klimate dem Seeklima näher gebracht. Aenderungen des Klimas durch Ausrodung von Wäldern haben sich in Amerika in den letzten 50 Jahren bemerklich gemacht.

Eine sorgfältige Zusammenstellung der bekannten Temperaturen verschiedener Orte von Mahlmann findet man in dem 4. Bande des Repertoriums der Physik von Dove.

Hz.

**Tempern**, Anlassen, Adouciren. Das Weichmachen von Stahl und Gusseisen durch Ausglühen und langsames Erkalten (siehe Bd. II, 3, S. 998 und 1050).

**Temperöfen**. Öfen zum Ausglühen, „Tempern“, von Stahl (s. vorstehend). Auch die Glaskühlöfen werden als Temperöfen bezeichnet.

**Templinöl**, syn. Tannenzapfenöl (s. S. 487).

**Tenakel**, von *tenere* halten, nennt man ein Instrument, welches zum Aufspannen von Seihetüchern dient. Es besteht aus vier gleich langen hölzernen Stäben, welche kreuzweis so aneinander befestigt sind, dass in der Mitte eine viereckige Oeffnung bleibt, in welche das Tuch zu hängen kommt. An den Kreuzungspunkten der Stäbe sind eiserne Stifte angebracht, an deren aufwärts stehenden Spitzen die Colatorien befestigt werden. Mittelst der die Kreuzung überragenden Enden des Tenakels legt man dasselbe auf den Rand des zum Auffangen des Durchgeseihten dienenden Gefäßes. Statt der viereckigen Tenakel gebraucht man auch kreisrunde, auf deren innerem Rande sich die Stifte befinden.

Da die Seihetücher durch die Stifte leicht Schaden leiden und zerreißen, so empfiehlt Mohr statt derselben an den Kreuzungspunkten hölzerne runde Knöpfe anzubringen. Mittelst einer an dem einen Knöpfe befestigten und von diesem zu den übrigen reichenden Schnur befestigt man das Seihetuch durch Umschlagen derselben um die Knöpfe; an das freie Ende der Schnur wird ein Gewicht gehängt, welches die Umschlingungen festhält. Wp.

**Tennantit**, dodekaëdrischer Diplomglanz, Graukupfererz,  $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{AsS}_3$ , mit etwas Eisen nach den Analysen von Kudernatsch<sup>1)</sup>, Hemming<sup>2)</sup>, Phillips<sup>3)</sup>, Wackernagel und Rammelsberg<sup>4)</sup>, G. v. Rath<sup>5)</sup> und Baumert<sup>6)</sup>, ein Glied aus der Gruppe der Fahlerze, ein Arsenkupferfahlerz, aus Cornwall, tesseral und tetraëdrisch hemiëdrisch krystallisirend oder derb vorkommend, ist schwärzlichbleigrau bis eisenschwarz, hat dunkel röthlichgrauen Strich, hat die Härte = 4,0, das specif. Gewicht = 4,3 bis 4,7, sehr unvollkommene Spaltungsflächen nach den Flächen des Rhombendodekaëders und muschligen Bruch. Vor dem Löthrohre verknistert er, schmilzt in Folge von etwas Eisengehalt zu einer schwarzen magnetischen Schlacke. K.

**Tenorit**, Schwarzkupfererz, natürliches Kupferoxyd;  $\text{CuO}$  nach Semmola<sup>7)</sup>, auf Klüften und in den Poren vesuvischer Lava, oberhalb Torre del Greco, sehr dünne hexagonale Tafeln, Schüppchen und erdige Partien bildend, dunkel stahlgrau und metallisch glänzend bis schwarz und matt, dünne Blättchen brann durchscheinend. K.

---

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 397. — <sup>2)</sup> Philos. Magaz. and Min. T. X, p. 157. — <sup>3)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXXII, S. 486. — <sup>4)</sup> Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. S. 88. — <sup>5)</sup> Verh. d. naturhist. Ver. der Rheinlande u. Westphalens Bd. XV, S. 72. — <sup>6)</sup> Kopp u. Will Jahresber. 1858, S. 680. — <sup>7)</sup> Bull. géol. T. XIII, p. 206.



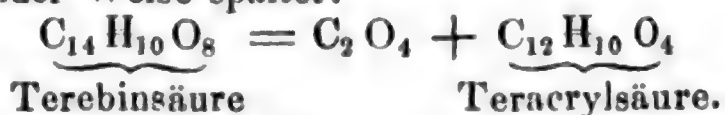
**Tension** heisst Spannung; der Ausdruck wird zuweilen für die Elasticität der Gase und Dämpfe (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 346) gebraucht.

**Tensui**, Heilstein. Eine bei den Chinesen äusserlich als Heilmittel benutzte Substanz, in 100 Thln. 82,5 Realgar und 15,0 scharfes bitteres Pflanzenextract enthaltend (Bucholz<sup>1)</sup>).

**Tephroit**, Manganchrysolith, *Anhydrous silicate of Manganese*,  $3 \text{ MnO} \cdot \text{SiO}_2$  nach den Analysen von Thomson<sup>2)</sup> und C. Rammelsberg<sup>3)</sup>, mit etwas Eisen, auch Zink<sup>4)</sup>, von Franklin in New-Jersey in Nordamerika, derb vorkommend, in individualisirten Massen und körnigen Aggregaten, mit zwei ziemlich vollkommenen rechtwinkligen Spaltungsflächen und muschligem, unebenem bis splittrigem Bruche, aschgrau, röthlichgrau bis braunroth, braun und schwarz anlaufend, an den Kanten durchscheinend, hat wachsartigen Demantglanz, licht aschgrauen Strich, die Härte = 5,5, und das specif. Gewicht = 4,06 bis 4,12. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einer schwarzen oder dunkelbraunen Schlacke, giebt mit Borax die Reactionen auf Mangan und Eisen, ist in Salzsäure löslich, eine steife Gallerte bildend. K.

**Tephrosia**, *T. apollinea* Dec. Die Blätter dieser in Oberägypten einheimischen Pflanze sind den stumpfen Sennesblättern von *Cassia obtusa* Hayne sehr ähnlich, und sollen als *Folia sennae halepensis* im Handel vorkommen (Nees von Esenbeck<sup>5)</sup>).

**Teracrylsäure**, Pyroterbentinsäure, Brenzterebinsäure. Zersetzungsproduct der Terebinsäure durch trockene Destillation. Formel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  oder  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3$ . Sie wurde von Ra-  
bourdin<sup>6)</sup> bei der Destillation der Terebinsäure erhalten, indem sich letztere in folgender Weise spaltet:



Die Säure gehört der Acrylsäurereihe an, denn sie spaltet sich beim Erhitzen mit Kalihydrat in Buttersäure und Essigsäure.

Zur Darstellung der Teracrylsäure unterwirft man die Terebinsäure, um sie völlig zu zerlegen, der wiederholten Destillation.

Die Teracrylsäure ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei  $-20^\circ\text{C}$ . noch nicht fest wird, hat einen an Buttersäure erinnernden Geruch, einen ätherisch beissenden Geschmack, bewirkt auf der Zunge einen weissen Fleck. Ihr specif. Gewicht ist 1,01, sie siedet bei  $210^\circ\text{C}$ ., löst sich in 25 Thln. Wasser, ebenfalls in Alkohol und Aether. Die Salze der Teracrylsäure können nur schwierig krystallisirt erhalten werden. Blei- und Silberlösung werden durch teracrylsaure Alkalien gefällt. L.

**Terapiamon** s. unter **Opiamon** Bd. V, S. 704.

<sup>1)</sup> Buchn. Repert. Bd. VI, S. 376; Taschenb. f. Scheidekünstl. u. Apoth. 1811, S. 153. — <sup>2)</sup> Annal. of the Lyceum of Nat.-Hist. of New-York, T. III, p. 26. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 145. — <sup>4)</sup> Nach Plattner und G. Rose, Rammelsb. V. Suppl. S. 238. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 95. — <sup>6)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. VI, p. 185.

## Teratolith s. Eisensteinmark.

Teratologie der Krystalle hat man die Beschreibung der unregelmässig ausgebildeten Krystalle genannt. Da jedoch die Gestalten der Krystalle niemals so regelmässig ausgebildet vorkommen, wie es die theoretische Darstellung der Krystallographie erfordert, weil sie stets durch die umgebenden Substanzen an dieser regelmässigen Bildung gehindert werden, so ist die Grenze, wo die Teratologie ihr Gebiet beginnen möchte, eine willkürliche, die Teratologie überhaupt nicht als eine wissenschaftliche Disciplin zu betrachten. K.

Teratonatrit, syn. Glaubersalz.

Terbinerde, Terbinoxyd, syn. Terbiumoxyd.

Terbium, Radical der Terbinerde, für sich noch nicht bekannt; Aequivalent unbekannt.

Terbiumoxyd, Terbinerde, Terbinoxyd. Zeichen:  $\text{TrO}$ . Mosander<sup>1)</sup> fand 1843, dass das früher als Yttererde bezeichnete Metalloxyd ein Gemenge von drei verschiedenen Erden sei, welche nach dem Fundort des Gadolinit (Ytterby) als Yttererde, Erbinerde und Terbinerde bezeichnet wurden. Die Trennung der drei Erden von einander ist schwierig und umständlich, und über die Eigenschaften derselben ist nur wenig bekannt.

Neuere Versuche von N. J. Berlin<sup>2)</sup> machen die Existenz der Terbinerde zweifelhaft. Indem er in grösserem Maassstabe als Mosander dessen Versuche wiederholte, erhielt er nur Erbinerde und Yttererde, indem die mittleren Fällungen sich durch wiederholte fractionirte Fällung stets in Erbin- und Yttererde zerlegen liessen. Ein bei 50° C. verwitterndes schwefelsaures Salz konnte er aus diesen Erden nicht erhalten.

Versetzt man die Auflösung der rohen Yttererde in Salzsäure allmählig mit Ammoniak, so enthält der zuerst entstehende röthliche Niederschlag hauptsächlich Erbinerde, später wird der Niederschlag weniger gefärbt und enthält mehr und mehr Terbinerde, zuletzt ist er weiss und enthält fast nur Yttererde.

Besser gelingt die Trennung der gemengten Erden in folgender Weise. Man löst sie in überschüssiger Salzsäure auf und tröpfelt die Lösung allmählig in eine Auflösung von zweifach-oxalsaurem Kali so lange der anfangs stehende Niederschlag beim Umschütteln sich noch löst. Der nach einigen Stunden abgeschiedene krystallinische Niederschlag, welcher hauptsächlich die Erbinerde enthält, wird abfiltrirt und die Lösung nach und nach mit mehr oxalsaurem Kali versetzt, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht, der mehr Terbinerde enthält; der zuletzt entstehende Niederschlag enthält fast nur Yttererde. Die ersten Niederschläge sind immer röthlich gefärbt, die letzten farblos.

Wenn ein Gemenge von oxalsauren Salzen dieser Erden mit verdünnter Schwefelsäure digerirt wird, so löst sich zuerst hauptsächlich Yttererde auf, später auch Terbinerde, zuletzt die Erbinerde.

Die Salze der Terbinerde haben einen zuckersüssen und zusam-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 220; Berzelius' Lehrbuch 5. Aufl. Bd. II, S. 177. — <sup>2)</sup> Forhandlingar ved de skandinaviske Naturforskereas ottende Møde i Kjöbenhavn 1860, p. 448.

menziehenden Geschmack; in fester Form haben sie einen Stich ins Amethystrothe, der jedoch nicht immer gleich ist.

Salpetersaure Terbinerde bildet eine strahlige Krystallmasse von rosenrother Farbe; die Lösung derselben färbt sich beim Eindampfen schon ehe Krystalle sich abscheiden röthlich, das Salz ist nicht zerfliesslich.

Schwefelsaure Terbinerde wird in grösseren Krystallen erhalten als schwefelsaure Yttererde, sie verwittern bei etwa 50°C. und werden milchweiss ohne zu Pulver zu verfallen. A. S.

Terebamid s. unter Terebinsäure S. 575.

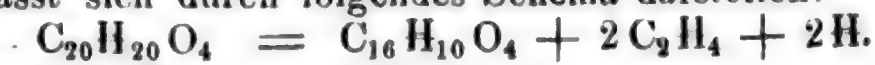
Tereben. Eine optisch nicht wirksame isomere Modification des Terpentinöls (s. S. 600).

Terebensäure, syn. Terebinsäure.

Terebenschwefelsäure s. Tereben unter Terpentinöl S. 601.

Terebentilsäure. Von J. Personne<sup>1)</sup> dargestellt. Formel:  $C_{16}H_{10}O_4$  oder  $HO.C_{16}H_9O_3$ .

Personne erhielt diese Säure als er Dämpfe von geschmolzenem Terpentinölhydrat über Natron-Kalk leitete der bis auf 400°C. erhitzt war, und die Masse mit Salzsäure behandelte. Die Bildung dieses Körpers ist von einer reichlichen Gasentwicklung begleitet; das sich entwickelnde Gas ist ein Gemenge von Sumpfgas und Wasserstoffgas. Die Reaction lässt sich durch folgendes Schema darstellen:



Terpentinölhydrat Terebentilsäure

Diese Säure ist fast weiss, zeigt schwachen Boksgeruch, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 90°C., destillirt bei 250°C.; während der Destillation scheint ein kleiner Theil zersetzt zu werden. Die Säure ist unlöslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser, scheidet sich beim Erkalten aus diesem als weisses aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver ab; sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Bei der Sublimation krystallisirt sie in kleinen Blättern, anscheinend schiefen Prismen. Der Dampf ist scharf und greift die Nase stark an.

Von den Salzen der Terebentilsäure sind nur wenige untersucht. Alkohol wird durch die Säure leicht ätherificirt und bildet damit einen nach Birnen und Ananas riechenden Aether. Terebentilsaurer Kalk,  $CaO.C_{16}H_9O_3$ , durch Vereinigung der Säure mit Kalk gebildet, ist weiss, krystallisirt in kleinen seideartigen Nadeln und sieht dem schwefelsauren Chinin ähnlich.

Terebentilsaures Silberoxyd,  $AgO.C_{16}H_9O_3$ , ist in siedendem Wasser wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung.

Terebentilsaures Bleioxyd krystallisirt nicht und sieht getrocknet dem arabischen Gummi ähnlich. L.

Terebenzinsäure nennt Cailliot<sup>2)</sup> die Säure, welche er aus Terpentinöl und Salpetersäure (s. unter Terechrysinsäure)

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLIII, p. 558; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 253.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 81.



neben der Terephtalsäure erhielt, welche er mit kochendem Wasser oder kaltem Alkohol davon trennte, für die er die Formel  $C_{14}H_7O_4$  aufstellt. Sie scheidet sich beim Erkalten aus der kochenden wässrigen Lösung in glänzend weissen Nadeln aus, verflüchtigt sich leicht mit den Dämpfen des kochenden Wassers, schmilzt bei  $169^{\circ}C$ , ihr Siedepunkt liegt viel höher, in offenen Gefässen sublimirt sie schon bei  $100^{\circ}C$ . Ihr Aether, der einen angenehmen Anisgeruch hat, siedet schon bei  $130^{\circ}C$ ; die Salze besitzen fast dieselbe Löslichkeit in Wasser wie die correspondirenden Benzoësäuren. L.

**Terebilen.** Peucyl von Blanchet und Sell, eine isomere Modification des Terpentinöls ohne Drehungsvermögen (s. S. 603).

### Terebilsäure, syn. Terebinsäure.

**Terebinsäure, Terebensäure, Terebilsäure, Terpentinsäure.** Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Von Bromeis<sup>1)</sup> dargestellt und Terpentinsäure genannt, von Rabbourdin<sup>2)</sup> mit dem Namen Terebilsäure belegt, auch Terebensäure genannt; später von Cailliot<sup>3)</sup>, zuletzt von Svanberg und Eckmann<sup>4)</sup> untersucht. Formel:  $C_{14}H_{10}O_8$ .

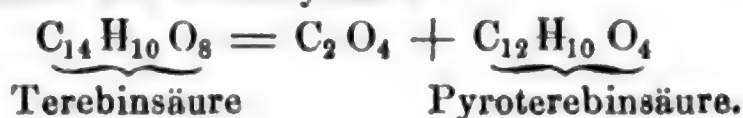
Zu der Darstellung dieser Säure behandelt man Terpentinöl oder Colophonium mit kochender Salpetersäure, die Einwirkung ist namentlich bei ersterem sehr heftig, so dass die Masse selbst aus geräumigen Gefässen geschleudert wird. Setzt man die Behandlung mehrere Tage fort, so ist das Terpentinöl wie das Colophonium vollständig verschwunden, es sind klare Lösungen entstanden, aus denen Wasser Harz, welches in der sauren Flüssigkeit gelöst war, ausscheidet. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Wiederauflösen der Masse in kaltem Wasser bleiben geringe Mengen Harz zurück. Die Lösung, welche nur noch sehr wenig Salpetersäure enthält, besitzt einen sauren hintennach bitteren Geschmack, hinterlässt nach dem Abdampfen einen dünnen Syrup, der sich nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte mit kleinen regelmässigen Krystallen anfüllt, die man leicht durch Waschen mit kaltem Wasser und Pressen zwischen Papier rein erhält. Man darf nicht zu weit eindampfen, weil sonst der Syrup zu einer bräunlichen nicht krystallisirenden Masse eintrocknet (Bromeis).

Rabbourdin erhitzt wenig Terpentinöl mit käuflicher Salpetersäure bis auf  $60^{\circ}C$ , es tritt dann eine heftige Reaction ein; man fügt nach und nach mehr Terpentinöl zu, doch so dass die Salpetersäure im Ueberschuss bleibt, kocht zuletzt bis das anfangs ausgeschiedene Harz sich völlig gelöst hat, fügt dann Wasser hinzu, wodurch ein safran-gelbes Harz gefällt wird, dampft die Flüssigkeit ein und erhält, wenn sie Syrupconsistenz erreicht hatte, Krystalle von Oxalsäure. Die Mutterlauge scheidet beim Verdünnen noch etwas Harz aus, und die wiederum zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit giebt in einigen Tagen körnige Krystalle von Terebinsäure. Entstehen diese Krystalle nicht, so wird der Syrup mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und im Wasserbade zum vorigen Volumen eingedampft (Rabbourdin).

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 297. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. VI, p. 185. — <sup>3)</sup> L'Inst. 1849, p. 353. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 220.

Die Terebinsäure krystallisirt nach Bromeis in ziemlich regelmässigen Formen, die unter der Loupe als vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche erscheinen, deren Seitenflächen einen ausserordentlichen Glanz zeigen. Rabourdin erhielt sie in körnigen Krystallen, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösten, aus welchen Lösungen sie sich beim Erkalten in kleinen blumenkohlartigen Krystallen ausschied. Aus Alkohol erhielt er sie in Form eines geraden Prismas mit rectangulärer Basis; grössere Krystalle bildeten keilförmige Octaëder.

Die Säure löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser; leicht in Alkohol und Aether, der Geschmack ist rein sauer; Salpetersäure verändert sie selbst in der Siedhitze nicht, durch Schwefelsäure wird sie verkohlt. Sie schmilzt bei 200°C. ohne an Gewicht zu verlieren, beginnt in höherer Temperatur zu sieden, und zersetzt sich dabei in Kohlensäure und Teracrylsäure:



Die Terebinsäure zersetzt die kohlen-sauren Salze und bildet terebinsaure Salze von der Formel:  $\text{RO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7$ , die schwach sauer reagiren aber kohlen-saure Salze nicht weiter zersetzen. Bringt man sie mit reinen Metalloxyden zusammen, so bilden sich leicht basische Salze von der Formel:  $2\text{RO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$ , welche auch noch verschiedene Mengen Wasser aufnehmen (s. S. 575 unten).

Ebenso bildet die Terebinsäure einen Aether von der Zusammensetzung  $2\text{AeO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7$  der die Eigenschaft hat, sich mit einem Aeq. Metalloxyd, wenn man nicht grossen Ueberschuss zufügt, zu einem Salz zu verbinden, aus welchem er sich nach Zusatz einer Säure wieder unverändert abscheidet.

Die Terebinsäure correspondirt also in ihrem Verhalten gegen Basen genau der Salicylsäure und Milchsäure, welche auch zwei Reihen von Salzen zu bilden im Stande sind. Sie ist wie diese als eine einbasische Säure zu betrachten, deren Acidität durch den Mehrgehalt von zwei Atomen der Atomgruppe HO im Radical erhöht wird.

Terebinsaures Aethyloxyd,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7$ . Das terebinsaure Silberoxyd wird mit Jodäthyl, oder die freie Säure mit absolutem Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°C. erhitzt. Der Aether ist ölartig, riecht bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme eigenthümlich aromatisch, schmeckt gewürzhaft hinterher bitter, besitzt bei 16°C. das specif. Gewicht 1,113, siedet bei 255°C. unzersetzt, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich, und wird beim Kochen damit oder mit Sodalösung kaum zersetzt; freie Alkalien zerlegen den Aether leicht in Alkohol und terebinsaures Salz. Der feuchte Aether reagirt stark sauer und bildet bei Behandlung mit Basen, doch so dass dieselben nicht im Ueberschuss sind, sehr leicht lösliche zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze, von welchen noch keins vollkommen rein dargestellt ist. Säuren fällen aus der Lösung dieser Salze nicht in der Kälte, sondern erst beim Erwärmen den Terebinsäureäther. Die Lösung des Aethers in absolutem Alkohol giebt beim Einleiten von trockenem Ammoniak kein Amid; wässriges Ammoniak löst den Aether langsam, und beim Verdunsten über Schwefelsäure bleibt eine gummiartige Masse, die sauer reagirt, in Wasser

in allen Verhältnissen löslich, deren Lösung mit Salzsäure weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag giebt, beim Kochen mit Quecksilberoxyd eine schwerlösliche krystallinische Quecksilberverbindung liefert, die auch durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gewonnen wird.

Terebinsaures Ammoniumoxyd,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7$ , bildet leicht lösliche Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei  $100^\circ\text{C}$ . rasch das Ammoniak verlieren.

Terebinsaurer Baryt,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wird aus der syrupdicken Lösung durch Weingeist in Nadeln gefällt. Die verdünntere Lösung setzt auf Zusatz von Weingeist langsam ein in Warzen krystallisirendes Salz ab, während in der Lösung freie Terebinsäure ist. Dasselbe Salz entsteht, wenn man gleiche Atome Diaterebinsäure (s. unten) und terebinsauren Baryt zusammen krystallisiren lässt; aus seiner Auflösung in Wasser fällt Weingeist ein Gemenge von terebin- und diaterebinsaurem Baryt.

Terebinsaures Bleioxyd,  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Sättigen einer wässerigen Lösung der Terebinsäure mit Bleiglätte erhalten, doch so dass die letztere nicht im Ueberschuss hinzukommt; es krystallisirt aus der zum Syrup eingedampften Flüssigkeit in kleinen weissen blumenkohlartigen Krystallen.

Terebinsaures Kali,  $\text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Lösen der berechneten Menge kohlen-sauren Kalis in der Säure und Abdampfen bis zum Syrup in leicht löslichen Krystallen erhalten, welche bei  $100^\circ\text{C}$ . ihr Krystallwasser verlieren.

Terebinsaures Natron,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , wird wie das vorige Salz dargestellt, stimmt mit diesem in seinen Eigenschaften überein, und verliert ebenfalls bei  $100^\circ\text{C}$ . sein Krystallwasser.

Terebinsaures Silberoxyd,  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7$ , wird leicht durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit überschüssigem salpetersauren Silber, weiteres Eindampfen und langsames Erkalten der neutralen Lösung in schönen glänzenden Prismen erhalten.

#### Verwandlungen der Terebinsäure.

Terebamid. Erhitzt man Terebinsäure in Ammoniakgas, so tritt Schmelzung der Masse ein, sie wird dann wieder fest, schmilzt wieder bei  $140^\circ\text{C}$ . und verwandelt sich in das Terebamid  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6$ ; seine Bildung erfolgt rascher bei  $160^\circ\text{C}$ . Zugleich mit Wasser tritt ein Sublimat auf, welches in Wasser leicht löslich ist und aus der Lösung beim Verdampfen krystallisirt. Das Terebamid ist in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht auf Lackmus, zersetzen auch kohlen-saure Salze nicht. Kaustische Alkalien lösen das Amid leicht, scheiden es auf Zusatz von Säuren wieder unverändert ab; in der alkalischen Lösung befinden sich diaterebaminsaurer Salze.

Diaterebaminsaurer Baryt,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ , ist leicht löslich in Wasser, trocknet beim Verdunsten der Lösung zu Gummi ein, wird durch Weingeist krystallinisch gefällt und bildet nach dem Trocknen ein lockeres seidenglänzendes Gewebe mikroskopischer Nadeln.

Diaterebinsäure. Cailliot erhielt bei der Darstellung basischer Salze der Terebinsäure ein Bleioxydsalz für das er die Formel



2 PbO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> aufstellt, in welchem er eine zweibasische Säure von der Formel 2 HO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> annimmt, die er Diaterebinsäure nennt; dann erhielt er ein Salz, welches nach der Formel 2 PbO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> zusammengesetzt sein soll, in welchem er eine hypothetische zweibasische Metaterebinsäure annimmt. Die Salze der Diaterebinsäure geben auf Zusatz einer stärkeren Säure wieder gewöhnliche Terebinsäure; es liegt daher nicht hinreichend Grund vor sie als Salze einer eigenthümlichen Säure zu betrachten; es sind terebinsaure Salze, welche 2 und 5 Aeq. Wasser enthalten. Das diaterebinsaure und metaterebinsaure Bleioxyd ist daher 2 PbO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + 2 HO und 2 PbO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + 5 HO.

Die basisch-terebinsauren oder diaterebinsauren Salze reagiren neutral, werden durch Kohlensäure nicht zerlegt, geben beim Erhitzen ausser dem Krystallwasser kein Wasser ab, sind mit Ausnahme des Kali- und Ammoniumsalzes krystallisirbar, schwerer löslich als die terebinsauren desselben Metalloxyds; das Baryt- und Magnesiasalz halten 1 At. Krystallwasser so fest gebunden, dass es ohne Zersetzung des Salzes nicht ausgetrieben werden kann. Säuren scheiden aus der Lösung der diaterebinsauren Salze wieder Terebinsäure aus.

Diaterebinsaures Ammoniumoxyd ist zerfliesslich und krystallisirt nicht.

Diaterebinsaurer Baryt, 2 BaO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + 3 HO, trocknet zur gummigen Masse ein, die bei 140° C. nur 2 At. Wasser verliert; Alkohol scheint die Verbindung 2 BaO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + HO zu fällen, die an der Luft Wasser aufnimmt, in dem sie zerfliesst und zu einer Verbindung 2 BaO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + 4 HO krystallisirt.

Diaterebinsaures Bleioxyd, 2 PbO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + 2 HO, bildet kleine Krystallwarzen, die unlöslich in kaltem Wasser sind, von kochendem theilweise unter Bildung basischen Salzes zerlegt werden.

Es existirt auch ein basisches Bleisalz, 2 PbO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> (PbO.HO) + HO, das beim Abdampfen einer Auflösung von 1 At. Bleioxyd in 1 At. Terebinsäure plötzlich ausfällt, welches auch kein Wasser ohne Zersetzung abgiebt.

Diaterebinsaurer Kalk, 2 CaO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + 3 HO, scheidet sich in schwarzen löslichen mikroskopischen Tafeln beim freiwilligen Verdunsten ab, beim Kochen der Lösung fällt es in kleinen wasserfreien Krystallen.

Diaterebinsaures Silberoxyd, 2 AgO.C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>, scheidet sich aus kochendem Wasser, in welchem es sehr wenig löslich ist, in Nadeln ab; aus den kalten Lösungen der diaterebinsauren Salze wird es durch Silbersalze amorph gefällt. L.

Terecamphen s. unter Terpentinöl, Anhang S. 600.

Terechrysinsäure, Terecrylsäure nach Löwig. Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Von Cail-liot<sup>1)</sup> entdeckt. Formel: C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>. Wird Terpentinöl mit Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, behandelt, so enthält die von der orangerothen harzigen Masse, in welcher die Terephtalsäure und Terebenzinsäure enthalten sind, getrennte Mutter-

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 27.

laue Oxalsäure, Terpentinsäure, Terephtalsäure, Terebenzinsäure und Terechrysinsäure. Bei dem Eindampfen setzen sich Oxalsäure, Terpentinsäure, Terephtalsäure und Terebenzinsäure zum grössten Theil ab. Dampft man dann weiter zur Syrupdicke ein, so wird die noch in der Flüssigkeit enthaltene Oxalsäure durch die freie Salpetersäure zerstört. Löst man wieder in wenig Wasser, so bleibt etwas von der schwerer löslichen Terebenzinsäure zurück, neutralisirt man jetzt mit kohlen-saurem Baryt, so scheidet sich schwer löslicher terephtalsaurer und terebenzinsaurer Baryt aus, von dem man den löslichen terechrysinsauren Baryt abfiltrirt. Die Lösung wird durch Schwefelsäure zerlegt, und das neben Terechrysinsäure noch etwas Salpetersäure und Terpentinsäure enthaltende Filtrat in kochende wässerige Lösung von Bleizucker gegossen; bei dessen Erkalten schiessen mikroskopische Krystalle von terechrysinsaurer Blei an, welche durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden. Nach dem Abdampfen der wässerigen Lösung bleibt die reine Säure in Gestalt einer ganz orangegelben teigartigen Masse von anfangs saurem hernach herb und bitterem Geschmack zurück. Sie ist in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich, giebt bei der trockenen Destillation Kohlensäure, entzündliches Gas, eine saure Flüssigkeit, eine gelbliche ölarartige Flüssigkeit und im Rückstand sehr viel dichte Kohle.

Die terechrysinsauren Salze sind meist in Wasser löslich, gelb oder orangeroth gefärbt. Der Terechrysinsäure-Aether ist eine klebrige dunkel-orangeroth-flüssige, riecht nach terebenzinsaurer Aethoxyd, von dem er Spuren enthält, giebt bei der Destillation eine ungefärbte ätherische Flüssigkeit, ölige Materie und Kohle.

Terechrysinsäures Blei,  $2\text{PbO}, \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_8$ , scheidet sich in mikroskopischen Krystallen aus. L.

Terecrylsäure, syn. für Terechrysinsäure<sup>1)</sup>.

Terenit ist ein erdiger unvollkommen schiefriger Thonschiefer genannt worden, ausserdem ein Mineral von Antwerp in New-York, mit dem specif. Gewicht = 2,53, welches ein Zersetzungsproduct eines quadratisch krystallisirenden Minerals zu sein scheint<sup>2)</sup> und von J. D. Dana<sup>3)</sup> zu den Umwandlungsproducten des Wernerit gerechnet wird. K

Terephtalamid s. S. 578.

Terephtalinsäure s. Terephtalsäure.

Terephtalsäure, Terephtalinsäure. Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Von Cailliot<sup>4)</sup> entdeckt, in neuerer Zeit von Warren de la Rue und Hugo Müller<sup>5)</sup> untersucht. Formel:  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_8$  oder  $2\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_6$ . Cailliot erhielt diese Säure als er in einem Destillirapparat einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, auf Terpentinöl einwirken liess. Es entwickelt sich eine grosse Menge salpetriger Säure, Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure, gleichzeitig destillirt unverändertes Oel ab. Sobald sich während des Auf-

<sup>1)</sup> Löwig's Grundriss der org. Chem. Braunschweig 1852, S. 154.

<sup>2)</sup> Glocker, Synopsis min. S. 218. — <sup>3)</sup> Dessen syst. of min. 4 edit. p. 303.

<sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 28; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 238; Buchn. Repert. Bd. XCVIII, S. 98. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 86.

kochens keine rothen Dämpfe mehr zeigen, wird die Operation unterbrochen. Die erhaltene saure Mutterlauge trennt man von dem Harz. dampft ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, welches wiederum ein pomeranzengelbes Harz zurücklässt. Dieses enthält Terephtalsäure und Terebenzinsäure, letztere lässt sich durch kalten Alkohol und kochendes Wasser entfernen, die Terephtalsäure zieht man mit Ammoniak aus. Das auf solche Weise erhaltene Ammoniaksalz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle gereinigt, dann mit einer Mineralsäure zerlegt.

Warren de la Rue und Hugo Müller erhielten die Terephtalsäure, als sie gewisse flüssige Kohlenwasserstoffe, welche in dem Erdöl von Burmah enthalten sind, mit Salpetersäure behandelten. Sie zeigten auch, dass die von Hofmann aus dem Cuminaldehyd gewonnene Insolinsäure (s. 2 Aufl. Bd. II, 3, S. 331) nichts anderes als Terephtalsäure sei.

Die Terephtalsäure ist ein weisses geschmackloses Krystallpulver, welches nicht bemerkbar in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure löslich ist. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure namentlich in der Wärme in beträchtlicher Menge ohne dass Sulfoterephtalsäure gebildet würde, und scheidet sich auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne vorhergehende Schmelzung; das undeutliche krystallinische Sublimat hat dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften wie die angewendete Säure, sie wird daher nicht wie die Phtalsäure in Anhydrid verwandelt. Beim Erhitzen mit Kali zerlegt sie sich wie die Phtalsäure in Kohlensäure und Benzol.

## Derivate der Terephtalsäure.

### Terephtalamid,

Formel  $C_{16}H_4O_4 \cdot H_4N_2$ , entsteht bei der Einwirkung von Chlorterephtalyl auf Ammoniak. Es ist eine weisse amorphe in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird es zu Nitroterephtalamid,  $C_{16}H_3(NO_4)O_4 \cdot H_4N_2$ , welches in schönen Prismen krystallisirt. Behandelt man Terephtalamid mit wasserfreier Phosphorsäure, so werden ihm die Elemente von Wasser entzogen, und es wird in Terephtalylnitril umgewandelt. Das Terephtalylnitril destillirt als eine Flüssigkeit über, die im Hals der Retorte erstarrt. Es ist farblos und geruchlos, bildet schöne prismatische Krystalle. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol. Mit kaustischen Alkalien gekocht, wird es allmählig zersetzt zu Ammoniak und Terephtalsäure.

### Chlorterephtalyl,

Formel  $C_{16}H_4O_4Cl_2$ , wird neben Phosphoroxychlorid durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Terephtalsäure bei  $40^\circ C$ . erhalten. Das Chlorterephtalyl ist eine schöne krystallinische Substanz, ohne Geruch, riecht beim Erhitzen wie Chlorbenzoyl, dem es auch in seinen Reactionen ähnlich ist.

### Nitroterephtalsäure,

Formel  $C_{16}H_3(NO_4)O_2 \cdot 2H_2O$ , bildet sich bei der Einwirkung von einem Gemisch rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure auf Te-



rephtalsäure, scheidet sich aus Wasser in blumenkohlartigen Aggregaten ab, ist leicht löslich in heissem Alkohol, bildet gut bestimmte krystallisirbare Salze, auch ihre Aether krystallisiren, sind jedoch leichter löslich in Alkohol und schmelzen bei niederen Temperaturen. Durch reducirende Agentien wird die Nitroterephtalsäure in Amidoterephtalsäure verwandelt, die in dünnen Prismen und manchmal in moosähnlichen Formen krystallisirt; sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform. Sie verbindet sich mit Basen und Säuren; die Lösungen der mit Basen gebildeten Salze zeigen Fluorescenz im höchsten Grade. Die Aether der Amidoterephtalsäure werden durch Behandlung der Aether der Nitroterephtalsäure mit reducirenden Agentien erhalten. Der Aethyläther krystallisirt in grossen Krystallen, ähnlich dem salpetersauren Uran; seine Lösungen fluoresciren stark.

Lässt man salpetrige Säure auf Amidoterephtalsäure einwirken, so entsteht Oxyterephtalsäure,  $C_{16}H_4O_8 + 2H_2O$ . Diese bildet gut krystallisirende Salze, welche weniger löslich sind als die entsprechenden terephtalsauren Salze. L.

**Terephtalsaure Salze.** Die Terephtalsäure löst sich in Alkalien sie völlig neutralisirend, und wird aus ihren Salzen durch Phtalsäure gefällt. Obgleich sie zweibasisch ist, scheint sie keine Doppelsalze bilden zu können; fast alle Salze der Terephtalsäure sind löslich und krystallisirbar, auch so leicht verbrennlich, dass sie durch den Funken eines Feuerzeugs entzündet werden und langsam wie Zunder verbrennen, indem sie einen charakteristischen Geruch nach Benzol ausstossen.

Man kennt von der Terephtalsäure saure und neutrale Aether. Die neutralen werden durch Einwirkung von Chlorterephtalyl auf die Alkohole, oder durch Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf das Silbersalz oder Kalisalz erhalten.

Die sauren Aether bilden sich im Allgemeinen in kleiner Menge zugleich mit den neutralen Aethern bei Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf terephtalsaures Silber. Sie sind gut bestimmte einbasische Säuren und bilden krystallisirbare in Alkohol lösliche Substanzen.

Neutrales terephtalsaures Aethyloxyd,  $2(C_2H_5O).C_{16}H_4O_6$ , bildet lange prismatische Krystalle, dem Harnstoff ähnlich; leicht löslich in kaltem Alkohol.

Neutrales terephtalsaures Amyloxyd,  $2(C_{10}H_{11}O).C_{16}H_4O_6$ , bildet perlgänzende schuppige Krystalle, die bei der Wärme der Hand schmelzen.

Neutrales terephtalsaures Methyloxyd,  $2(C_2H_3O).C_{16}H_4O_6$ , bildet schöne flache prismatische Krystalle von mehreren Zoll Länge, welche über  $100^\circ C$ . schmelzen und unzersetzt sublimiren; es ist leicht löslich in warmem wenig löslich in kaltem Alkohol.

Neutrales terephtalsaures Phenylloxyd,  $2(C_{12}H_5O).C_{16}H_4O_6$ , ist weiss krystallinisch und schmilzt über  $100^\circ C$ .

Terephtalsaures Silberoxyd,  $2AgO.C_{16}H_4O_6$ , wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als molkiger Niederschlag erhalten. L.

Terephtalynitril s. unter Terephtalamid S. 578.

**Termitennester**, von Schiff<sup>1)</sup> untersucht, bestanden aus Holz oder Thon mit einem organischen Secrét der Thiere zusammengekittet.

**Ternärbleierz** wurden zwei in der Zusammensetzung übereinstimmende Minerale von Leadhills in Schottland genannt, welche verschieden krystallisiren, das eine Leadhillit genannte rhombisch, das andere Susannit genannte rhomboëdrisch. Die Analysen von Brooke<sup>2)</sup>, Irwing<sup>3)</sup>, Berzelius<sup>4)</sup>, Stromeyer<sup>5)</sup> und Thomson<sup>6)</sup>, haben die Formel  $\text{PbO} \cdot \text{SO}_3 + 3 (\text{PbO} \cdot \text{CO}_2)$  ergeben, ohne dass man mit Gewissheit angeben kann, ob sich alle auf den Leadhillit beziehen, oder zum Theil auf den Susannit, da die früheren Angaben über die Krystallform von Bournon und Brooke sich auf das rhomboëdrische Mineral bezogen, Brewster's optische Untersuchungen das rhombische betrafen und Haidinger die klinorhombischen Gestalten feststellte. Der Leadhillit (axotomer Blei-Baryt) unterscheidet sich von dem Susannit (Suzannit), welcher früher (S. 445) beschrieben wurde, ausser den klinorhombischen Krystallgestalten auch durch ein etwas niedrigeres Gewicht = 6,0 bis 6,4, während die chemischen Reactionen dieselben sind. Die Krystalle wurden von Haidinger als klinorhombische beschrieben, während sie nach Miller orthorhombische sind, und bilden mannigfache Combinationen, von denen die einfachsten tafelförmigen eine Combination der Basisfläche mit dem Prisma  $\propto P = 120^\circ 20'$  und die Längsflächen darstellen. Sie bilden auch Zwillinge und Drillinge und sind vollkommen basisch spaltbar, ausserdem finden sich schalige und körnige Aggregate. Die Härte ist = 2,5, die Farbe gelblich weiss, grau, grün, gelb und braun, der Glanz auf den Basisflächen demantartiger Perlmutterglanz, sonst Wachsglanz, die Durchsichtigkeit vollkommen bis durchscheinend. K.

**Teropiammon**, Zersetzungsproduct des Narcotins durch Salpetersäure, welches sich als Imid der Opiansäure ansehen lässt (s. Bd. V, S. 704).

**Terpenthin und Terpenthinöl** s. Terpentin u. Terpentinöl.

**Terpentin**, Dicker Terpentin, Terpentinbalsam, *Terebinthina*, *Térébenthine*, *Turpentine*, ist eigentlich der Name des halbflüssigen Harzes von *Pistacia Terebinthus* L., heutzutage nennt man aber überhaupt „Terpentin“ verschiedene balsamartige Harze, die in verschiedenen europäischen und aussereuropäischen Ländern von mehreren zur Familie der *Coniferae* gehörenden Bäumen gewonnen werden. Man macht Einschnitte in die Rinde und sammelt den im Laufe des Sommers ausfliessenden Harzsaft, der durch Erwärmen mit Zusatz von etwas Wasser dünnflüssiger gemacht und durch Strohfilter colirt wird, um ihn von Nadeln, Rinde u. s. w. zu reinigen.

Alle Terpentinsorten des Handels sind mehr oder minder dickflüssige Lösungen gewisser Harze in ätherischem Oel, deren Verhältniss nach Abstammung, Alter und Witterungseinfluss variirt. Einige Sorten sind klar und homogen, andere sind durch Suspension körnig-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 109. — <sup>2)</sup> Edinb. Phil. Journ. Bd. III, S. 118. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. VI, S. 388. — <sup>4)</sup> Dessen Jahresber. 1823, S. 142. — <sup>5)</sup> Götting. gel. Anzeigen 1825, S. 115. — <sup>6)</sup> Lond. and Edinb. philos. Mag. 1840, S. 402.

krystallinischer Massen, die sich beim Stehen allmählig absetzen, mehr oder minder getrübt.

Der sogenannte gemeine deutsche Terpentin *Terebinthina communis*, wird hauptsächlich von *Pinus sylvestris* L. gesammelt. Er bildet ein gelblich weisses klebriges dickflüssig körniges Liquidum von starkem Geruch, schmeckt reizend und etwas bitter, wird in der Wärme klar, entzündet sich leicht, und brennt mit stark russender Flamme. Nach Unverdorben<sup>1)</sup> besteht er aus flüchtigem Oel und zwei sauren Harzen, Pinin- und Sylvinsäure (s. d. Artikel) in sehr wechselnden Verhältnissen, denen noch eine kleine Quantität eines indifferenten Harzes beigemischt ist. Der bittere Geschmack scheint von einem in Wasser löslichen nicht näher untersuchten Körper herzurühren. Die Trennung dieser Substanzen geschieht nach Unverdorben folgendermassen: Man destillirt mit Wasser um alles flüchtige Oel (Terpenthinöl) abzuschneiden, trocknet den Rückstand (Colophon) und erschöpft ihn mit 72procentigem Alkohol, welcher die Pininsäure nebst dem indifferenten Harze auflöst, die Sylvinsäure aber zurücklässt. Aus der alkoholischen Lösung wird die Pininsäure mittelst essigsauren Kupferoxyds gefällt. Durch Verdunsten der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit erhält man das indifferente Harz.

Beim längeren Aufbewahren an der Luft erhärtet der Terpentin, indem sich zugleich neue Verbindungen erzeugen. Löst man nämlich einen solchen Terpentin in Aether und digerirt die Lösung mit gepulvertem essigsauren Kupferoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit grün und enthält Verbindungen von Harzsäuren mit Kupferoxyd, während sich eine der erzeugten Verbindungen absetzt und mit dem nicht gelösten essigsauren Kupferoxyd gemengt bleibt. Beim Waschen des Absatzes erst mit Aether dann mit Wasser erhält man als Rückstand ein Kupferresinat, das in Alkohol gelöst und mit Salzsäure zersetzt durch Fällung mit Wasser ein besonderes in Steinöl unlösliches Harz liefert. Die ätherische Lösung giebt beim Abdampfen einen Rückstand von pinin- und sylvinsaurem Kupferoxyd mit einem nicht an Kupferoxyd gebundenen Harze, das sich mit 72procentigem Alkohol ausziehen und durch Ammoniak in zwei Körper trennen lässt, von denen der eine in Steinöl löslich der andere unlöslich ist.

In Nordamerika gewinnt man Terpentin von *Pinus palustris* L. und *P. Taeda* L. Er ist gelblich, trübe oder durchscheinend, riecht gewürzhaft, schmeckt stechend bitter.

Der französische Terpentin kommt von *Pinus maritima* Lam. Er ist dem deutschen Terpentin in Ansehn, Geruch und Geschmack ähnlich und enthält ausser Sylvinsäure eine mit dieser isomere Säure, die Pimarsäure (s. d. Art.). Vor anderen Terpentinarten besitzt er die Eigenschaft mit gebrannter Magnesia zu erhärten.

Zu den klaren nicht körnigen Terpentinarten gehört der sogenannte Strassburger Terpentin, welcher nach Caillot<sup>2)</sup> sowohl von *Abies pectinata* DC. (*Pinus picea* L.), wie von *Abies excelsa* DC. (*Pinus Abies* L., *Picea vulgaris* Linck) gewonnen wird. Der vom erstern Baume ist dünnflüssig, gelb, riecht angenehm nach Citronen, schmeckt scharf und bitter. Der von *Abies excelsa* ist dunkelgelb, riecht stark balsamisch, schmeckt

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. Bd. XI, S. 27. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. 183, T. XVI, p. 486. Trommsd. N. Journ. Bd. XXIII, S. 168.



süsslich gewürzhaft. Beide enthalten ausser flüchtigem Oel, Pinin- und Sylvinsäure auch noch zwei indifferente Harze. Das eine bleibt zurück wenn man den nach Destillation des Oels mit Wasser erhaltenen Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Es ist farblos, unlöslich in Steinöl und Kalilauge. Das andere geht mit den sauren Harzen in Auflösung und wird gewonnen, wenn der nach Verdunstung des Alkohols erhaltene Rückstand mit kohlensaurem Kali ausgezogen und mit Wasser gewaschen wird. Durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten desselben erhält man es in Form verlängerter fast rechteckiger Pyramiden. Caillot nennt dies Harz Abietin (s. d. Art.) und das im kohlensauren Kali aufgelöste Gemenge von Pinin- und Sylvinsäure Abietinsäure. Das Wasser, womit man den Terpentin zur Entfernung des flüchtigen Oels destillirt, soll Bernsteinsäure enthalten.

Der venetianische Terpentin *Terebinthina Veneta* s. *laricina* kommt von der Lärche *Pinus Larix* L. *Larix Europaea* DC. Er soll sich am oberen Theile der Stämme in eigenen Schläuchen ansammeln und durch Anstechen derselben gewonnen werden. Er ist klar oder ein wenig milchig getrübt, farblos bis bräunlich ins Grüne spielend, zähe Faden ziehend, riecht nicht angenehm, schmeckt bitter. Berzelius<sup>1)</sup> hat einen venetianischen Terpentin untersucht, der jedoch vielleicht schon durch längere Aufbewahrung Veränderung erlitten hatte. Auch walten Zweifel darüber ob er den echten Terpentin von *Larix Europaea* unter Händen gehabt, indem a. a. O. gesagt ist, der venetianische Terpentin werde auch von *Pinus maritima* gesammelt, welcher Baum aber wie oben erwähnt den französischen Terpentin liefert. Der fragliche Terpentin löste sich zwar langsam aber in allen Proportionen in Alkohol. Mit ätzendem Kali und Natron vereinigte er sich ohne Abscheidung von ätherischem Oel zu einer nicht alkalischen Verbindung, die sich bei Ueberschuss von Alkali auf der Oberfläche abschied. In verdünntem erwärmten Aetzammoniak löste er sich grösstentheils mit gelbbrauner Farbe, die Lösung gelatinirte beim Erkalten; aus der Gallerte sonderte sich eine klare Flüssigkeit ab, eine Auflösung von Harz in Ammoniak ohne flüchtiges Oel, aus der sich jenes bei Neutralisation mit einer Säure wieder abschied. Nach dem Waschen und Trocknen war es weiss leicht von erdigem Ansehen, es löste sich in kochendem Steinöl, schied sich aber beim Erkalten als gelatinöse Masse wieder ab. Die obenerwähnte Gallerte war gleichfalls eine Verbindung von Harz mit Ammoniak, sie enthielt aber auch flüchtiges Oel, welches bei der Destillation nach Zusatz von Wasser und etwas Säure überging. Das zugleich ausgeschiedene Harz war in warmem Steinöl leicht löslich und setzte sich beim Erkalten nicht wieder ab.

Unverdorben hat frischen venetianischen Terpentin untersucht. Nach ihm enthält derselbe zwei Oele ein flüchtigeres und ein schwerer destillirbares das sich leicht verharzt, ferner zwei saure Harze (Pinin- und Sylvinsäure), ein neutrales Harz und endlich Bernsteinsäure. Die Trennung dieser Körper geschah in ähnlicher Weise wie beim gemeinen Terpentin. Die Pininsäure scheint bedeutend vorzuwiegen, woher es kommen mag, dass er nicht körnig krystallinisch ist.

Der ungarische Terpentin fliesst aus abgeschnittenen Zweigen

<sup>1)</sup> Lehrb. d. Chem. 3. Ausg. Bd. VII, S. 42.

von *Pinus Pumilio* Hänk. Er ist klar gelblich dünnflüssig, riecht und schmeckt gewürzhaft.

Der karpatische Terpentin stammt von *Pinus Cembra* L. Er ist dem vorigen ähnlich, schmeckt aber bitter.

Der canadische Terpentin oder canadischer Balsam kommt von *Abies balsamea* DC. (s. d. Art. Balsam, canadischer, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 620).

Der cyprische oder syrische Terpentin, Terpentin von Chios stammt, wie schon anfangs erwähnt ist, von *Pistacia Terebinthus* L., einem zu den Terebinthaceen gehörigen Baume. In Syrien soll er auch von *P. vera* L. genommen werden. Er ist entweder klar und farblos oder, vielleicht bei minder sorgfältiger Einsammlung oder durch Alter, dickflüssig zähe trübe gelblich grün, riecht nach Fenchel und Elemi, schmeckt dem Mastix ähnlich gewürzhaft. In Aether ist er völlig löslich, mit Alkohol hinterlässt er einen klebrigen Rückstand.

Scharling <sup>1)</sup> giebt an, dass er durch Digestion von venetianischem Terpentin mit concentrirter Kalilauge und nachherige Destillation eine ölartige Flüssigkeit erhalten habe, die mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht, eine weisse dem xanthogensauren Kali sich ähnlich verhaltende Salzmasse gegeben. Es bleibt indess unentschieden ob dies Salz wirklich gebildet war.

Der gemeine und Venetianische Terpentin dienen bei uns als Arzneimittel, äusserlich als Ingrediens von Salben und Pflastern, innerlich in Latwergen oder Pillen. Zu dem letzten Zwecke giebt man dem Terpentin durch Zusatz von Magnesia Consistenz. Ausserdem finden die verschiedenen Terpentinarten eine mannigfache technische Anwendung z. B. zu Firnissen und dergleichen. Der canadische Terpentin war ehemals gleichfalls ein renommirtes Arzneimittel.

Der Terpentin ist ein Gemenge von Harz mit Terpentinöl, welches durch Destillation des Terpentins für sich oder mit Wasser gewonnen wird. Kocht man dicken Terpentin mit Wasser, so entweicht mit den Wasserdämpfen Terpentinöl, und im Rückstand bleibt Harz mit wenig Oel und mit etwas Wasser innig gemengt, das ist der sogenannte gekochte Terpentin, *Terebinthina cocta*, der in den Apotheken besonders dargestellt wird.

Der gekochte Terpentin bildet eine schmutzig-gelbe, durch den Gehalt an Wasser trübe, in der Kälte spröde, in der Wärme erweichende und zusammenfliessende Masse. Er enthält noch etwas Oel und die ursprünglichen Harze des Terpentins in ziemlich unverändertem Zustande. Man gebraucht ihn zu Pillen.

Der gekochte Terpentin enthält die gleichen Bestandtheile wie das gemeine Fichtenharz, *Resina communis* s. *Pini*, nur enthält jenes noch etwas Wasser. Beim stärkeren Erhitzen geht dieses fort, wobei zugleich das ätherische Oel mehr oder weniger vollständig abgeschieden wird, und es bleibt Harz zurück, welches nach Entfernung allen Wassers durchsichtig erscheint, wenn es rein ist, und je nach der Hitze, welcher es ausgesetzt war, mehr oder weniger gefärbt ist; darnach hat es zuweilen verschiedene Namen, theils wird es noch als Fichtenharz, hauptsächlich als Colophon bezeichnet (s. d. Art. Colophon und Pinusharz).

Wp.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 230.

Terpentin, cyprischer, deutscher, dicker, französischer u. s. w. s. d. vorstehenden Art.

Terpentin, gekochter, s. unter Terpentin.

Terpentinamphor, syn. Terpentinölhydrat. Zuweilen bezeichnet man als Terpentinamphor oder Terpentinölcamphor das Chlorwasserstoff-Terpentinöl (s. unter Terpentinöl S. 594).

Terpentinfirnisse, Terpentinölfirnisse das sind Lösungen von Harzen in Terpentinöl (s. unter Firnisse Bd. III, S. 135).

Terpentin galläpfel<sup>1)</sup>, *Gallae pistacinae*, *Carobe de Juda*, früher irrigerweise als *Folliculi pistacinae* bezeichnet. Schotenförmige oder hornförmige Auswüchse, welche sich im Herbst an den Aesten der Terpentin-Kastanie, *Pistacia Terebinthus* L., finden, und deren Bildung durch den Stich eines Insectes (*Cephis Pistaciae*) veranlasst sind. Sie sind röthlich braun, riechen aromatisch terpentinartig, und schmecken ähnlich; sie enthalten Harz, ätherisches Oel, Gerbstoff und Gallussäure; die Asche enthält viel Kalisalze oder Kieselsäure und Kalk.

Terpentinhydrat s. Terpin.

Terpentinöl. Das in Zweigen, Blättern und anderen Theilen der verschiedenen Species der Gattungen *Pinus Abies* u. a. m. enthaltene flüchtige Oel, zu den Camphenen gehörend. Formel:  $C_{20}H_{16}$ . Schon im achten Jahrhundert von Marcus Graecus beschrieben, wurde es später von Huton Labillardière<sup>2)</sup>, Saussure<sup>3)</sup>, R. Hermann<sup>4)</sup>, Oppermann<sup>5)</sup>, Blanchet und Sell<sup>6)</sup>, Dumas<sup>7)</sup>, H. Aubergier<sup>8)</sup>, Guibourt und Bouchardat<sup>9)</sup>, Woehler<sup>10)</sup>, Hagen<sup>11)</sup>, Flückiger<sup>12)</sup>, von Deville<sup>13)</sup>, von Berthelot<sup>14)</sup> und Anderen untersucht.

Das Terpentinöl wird gewöhnlich aus dem Terpentin gewonnen, einem dickflüssigen balsamartigen Gemenge des Oels mit Harz, welches aus Einschnitten, die in die Rinde der verschiedenen Pinusarten gemacht werden, fließt. Dieser Terpentin wird entweder für sich oder mit Wasser destillirt; das flüchtige ätherische Oel geht über, während in dem Destillationsgefäß festes Harz (Burgunderharz, gekochter Terpentin, Colophonium) zurückbleibt. Der Gehalt des dicken Terpentins an ätherischem Oel schwankt zwischen 5 und 34 Proc.

Manche Sorten des Terpentinöls (s. S. 487), wie das Templinöl und

<sup>1)</sup> Martius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 179; Guibourt, Pharmac. Journ. and Transact. 1844, Febr. p. 376; Pharmac. Centralbl. 1844, S. 409.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. T. IV, p. 5. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 157. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 368. — <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. XXII, S. 198. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 259. — <sup>7)</sup> Ebendas. Bd. VI, S. 245. — <sup>8)</sup> Journ. de pharm. T. XXVII, p. 278. — <sup>9)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 811. — <sup>10)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 287. — <sup>11)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 574. — <sup>12)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXIX, p. 38. — <sup>13)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 37; [3.] T. XXVII, p. 80; Compt. rend. T. XII, p. 894; T. XXVIII, p. 424; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 176; Bd. LXXI, S. 849; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 81; Bd. XLVIII, S. 62. — <sup>14)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 55; Ebendas. T. XXXIX, p. 5; Ebendas. T. XL, p. 531; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 842; Compt. rend. T. LV, p. 496 et 544; Chem. Centralbl. 1863, S. 51.



Waldwollöl (s. S. 486), werden direct durch Destillation der Zweige, Zapfen und Nadeln verschiedener Pinusarten mit Wasser gewonnen.

Das gewöhnliche Terpentinöl ist, wie es im Handel vorkommt, mehr oder weniger gefärbt, reagirt sauer, enthält harzige durch Oxydation an der Luft entstandene Substanzen. Die saure Reaction verdankt es einem Gehalt an organischen Säuren, Bernsteinsäure nach Angabe Unverdorben's, Essigsäure (Moretti. Grimm), Ameisensäure (Weppen), Harzsäure (Blanchet und Sell). Es hat gewöhnlich einen unangenehmen etwas empyreumatischen Geruch und soll, nach Angabe Marqueron's, eine geringe Menge Stearopten enthalten, das sich bei  $-27^{\circ}\text{C.}$  ausscheidet und schon bei  $-7^{\circ}\text{C.}$  schmilzt.

Man unterscheidet gewöhnlich je nach der Abstammung, der Art und dem Ort der Gewinnung folgende Sorten des Terpentinöls:

1. Französisches Terpentinöl, wird aus dem Bordeaux - Terpentin, der von *Pinus maritima* stammt, gewonnen.

2. Englisches Terpentinöl aus dem Terpentin, der aus dem Süden der vereinigten Staaten von *Pinus Taeda* L. und *Pinus australis* Mich. gesammelt wird, dargestellt.

3. Deutsches Terpentinöl, aus dem Terpentin von *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Link., *Pinus rotundata* Link., *Pinus abies* L. destillirt.

4. Venetianisches Terpentinöl aus dem Terpentin von *Larix europaea* DC. dargestellt.

5. Templinöl oder Tannenzapfenöl (s. d. Art. S. 486 u. 487).

Aehnlich ist das sogenannte Waldwollöl, welches als Nebenproduct, aus den zur Bereitung der Waldwolle dienenden Nadeln von *Pinus sylvestris* gewonnen wird, s. S. 487 (Hagen).

Zur Reinigung des im Handel vorkommenden rohen Terpentinöls verfährt man in verschiedener Weise. Man schüttelt es wiederholt mit Wasser und rectificirt es mit Wasser.

1. Es geht im Anfang fast nur Terpentinöl über, erst gegen das Ende der Operation kommt Wasser, das Oel hebt man vom Wasser in der Vorlage ab und trocknet es über Chlorcalcium (Blanchet und Sell<sup>1)</sup>).

2. Man schüttelt das Oel mit Kali-Kalkmilch (100 Thle. Oel, 100 Thle. Wasser, 1 Thl. Pottasche, 1 Thl. Aetzkalk), und destillirt es von derselben ab (Guthrie<sup>2)</sup>).

3. Man schüttelt das Terpentinöl mit Vitriolöl, welches mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Dieses nimmt das Harz und die färbenden Bestandtheile auf, indem es sich in der Ruhe unter dem Oel als eine braune Schicht abscheidet, man wiederholt die Operation mit dem abgehobenen Oel einigemal, schüttelt es dann mit Wasser und rectificirt es (Guthrie).

4. Nimmo<sup>3)</sup> schlägt zur Reinigung des Terpentinöls vor 8 Thle. Oel mit 1 Thl. starkem Weingeist zu schütteln; nach wenigen Minuten Ruhe findet eine Trennung in zwei Schichten statt. Die obere Schicht ist Alkohol mit den Unreinigkeiten, die untere Terpentinöl, mit letzterem wird die Operation noch 3- bis 4mal wiederholt. Das Terpentinöl ist dann farblos, fast ohne Geruch und Geschmack, verdampft ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 259. — <sup>2)</sup> Sillim. Americ. Journ. Vol. XXI, p. 291. — <sup>3)</sup> Journ. f. Chem. u. Phys. v. Schweigg. u. Meinh. Bd. XXXVI, S. 245.

5. Destillirt man wohl das rohe Terpentinöl für sich; doch wird man so nie eine Trennung von flüchtigen Verunreinigungen bewirken.

Das gereinigte und rectificirte Terpentinöl ist ungefärbt, dünnflüssig, von eigenthümlichem starken Geruch und brennendem Geschmack, hat eine Zusammensetzung die durch die Formel  $C_{20}H_{16}$  ausgedrückt wird. Es gehört zu den Camphenen, ist dasjenige Glied der Gruppe, welches wegen seiner leichten Beschaffbarkeit vorzüglich zum Studium derselben gedient hat. Es ist, wie es in dem Terpentin vorkommt, ein Gemenge von wenigstens zwei isomeren Kohlenwasserstoffen, und besitzt im höchsten Grade die Eigenschaft durch äussere Einflüsse, erhöhte Temperatur etc. molekulare Umänderungen zu erleiden. Das Terpentinöl lenkt den Strahl des polarisirten Lichtes ab, doch ist sein Ablenkungsvermögen wie die anderen physikalischen Eigenschaften als Siedepunkt, specifisches Gewicht etc. abhängig von dem Grade der molekularen Veränderung, die es während seiner Darstellung erlitten hat.

Blanchet und Sell fanden den Siedepunkt des frisch aus Terpentin von *Abies pectinata* bereiteten Terpentinöls bei  $155^{\circ}C$ . Dasselbe Oel zeigte bei  $15^{\circ}C$ . das specif. Gewicht 0,88; den Siedepunkt von käuflichem nicht rectificirtem Terpentinöl fanden sie bei  $150^{\circ}C$ . Despretz fand den Siedepunkt des Terpentinöls bei  $156,8^{\circ}C$ ., des frisch rectificirten bei  $152^{\circ}C$ ., Ure den von altem Oel bei  $158^{\circ}C$ . Sausure fand das specif. Gewicht des Terpentinöls bei  $22^{\circ}C$ . 0,86, Despretz bei  $10^{\circ}C$ . 0,87, Brisson bei  $31^{\circ}C$ . 0,86. Nach Berthelot ist der Siedepunkt des reinen Camphens  $161^{\circ}C$ . H. Aubergier fand den Siedepunkt des rectificirten und über Chlorcalcium getrockneten Terpentinöls bei  $157^{\circ}C$ ., sein specif. Gewicht bei  $0^{\circ}C$ . 0,879, bei  $100^{\circ}C$ . 0,794. Das specif. Gewicht gleich nachdem es 10 Minuten gekocht hatte bei  $0^{\circ}C$ . 0,882, bei  $100^{\circ}C$ . 0,799. Die Ausdehnung des ersteren Oels betrug von  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}C$ ., 0,106927 des letzteren 0,103087. Frankenheim <sup>1)</sup> fand die Ausdehnung von  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}C$ . 0,09722. Die Zusammendrückbarkeit fand Aimé <sup>2)</sup>, für eine Atmosphäre bei  $12,6^{\circ}C$ . 0,0000657; das Brechungsvermögen fanden Becquerel und A. Cahours <sup>3)</sup> 1,471. Deville <sup>4)</sup> fand es 1,472 für verdicktes kaltes Oel 1,4938, für verdicktes durch Erwärmen auf  $40^{\circ}C$ . dünnflüssiges Oel 1,4898.

Das Rotationsvermögen des Terpentinöls ist unabhängig von dem des Terpentins welches zu seiner Bereitung diente. Das Drehungsvermögen beträgt  $39,95^{\circ}$  (Biot),  $43,38^{\circ}$  (Soubeiran und Capitaine),  $28,82^{\circ}$  (Gouibourt und Bouchardat)  $36,4^{\circ}$  (Berthelot), dann für venetianisches Terpentinöl  $5,24^{\circ}$  (Guibourt und Bouchardat).

Französisches Terpentinöl rotirt wie der Terpentin aus welchem es bereitet wurde links, aber mit verschiedener Intensität. Nach Berthelot ist das Rotationsvermögen des Terebenthens des Kohlenwasserstoffs des französischen Terpentinöls  $[\alpha]_D = -42^{\circ},3$ .

Englisches Terpentinöl rotirt rechts, während der Terpentin von *Pinus Taeda* links rotirt. Die Rotation beträgt bei Terpentinöl von *Pinus Taeda*  $-18,6^{\circ}$  (Guibourt und Bouchardat), von *Pinus austra-*

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 425. — <sup>2)</sup> Ebendas. Ergänzt. Bd. II, S. 237. —

<sup>3)</sup> Ebendas. Bd. LI, S. 427. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. LI, S. 483.

lis  $+ 18,6^{\circ}$ . Nach neueren Untersuchungen ist das Rotationsvermögen des Kohlenwasserstoffs im Oel von *Pinus australis* dem Australen  $[\alpha]_D + 21^{\circ},5$  (Berthelot).

Die Intensität, mit welcher die verschiedenen Terpentinöle das polarisirte Licht ablenken, verändert sich mit der molekularen Beschaffenheit der Oele.

Bouchardat destillirte Terpentinöl in einer Retorte über freiem Feuer, das Rotationsvermögen des Oels stieg von  $28,33^{\circ}$  links auf  $33,23^{\circ}$  links. Als er das Oel über gestossenen Ziegelsteinen destillirte sank sein Siedepunkt von  $156$  bis  $180^{\circ}$  C. herab auf  $154^{\circ}$  C., zugleich fiel das Rotationsvermögen von  $28,33^{\circ}$  C. auf  $8,68^{\circ}$  C. Das so bereitete Oel hatte die Fähigkeit, Kautschuk zu lösen, im höchsten Grad erhalten.

Auf die Wärmestrahlen wirkt das Terpentinöl ablenkend wie auf die des Lichtes (T. de la Prevostaye und P. Desains<sup>1)</sup>)

Die specifische Wärme des Terpentinöls ist nach Despretz  $0,462$ , nach De la Rive und Marcet  $0,488$ , Regnault giebt sie zu  $0,42593$  an, Brix  $0,41$ , Person  $0,416$ .

Die Dampfdichte des Terpentinöls ist nach Dumas  $4,763$ , Despretz  $5,01$ , Gay-Lussac,  $5,013$ .

Die latente Wärme seines Dampfes  $76,8$  Despretz,  $62,25$  Brix,  $68,7$  Frankenheim; die specifische Wärme des Dampfes  $177,87$ .

Berthelot untersuchte französisches und englisches Terpentinöl und suchte die Einflüsse, welche molekulare Umänderungen hervorbringen, wie hohe Temperatur und erhöhte Temperatur bei Gegenwart von Säuren zu vermeiden.

Er neutralisirte deshalb französischen Terpentin von *Pinus maritima*, so wie er vom Baume kam, mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk und destillirte das Oel im luftleeren Raume bei einer Temperatur von  $80^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  C. ab.

Das von  $80^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  C. Uebergegangene zeigte ein gleichmässiges specif. Gewicht  $0,864$  bei  $16^{\circ}$  C., ebenso eine gleichmässig links drehende Kraft  $- 32,4^{\circ}$ . Das was von  $100^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  C. überging war ein Gemenge von sauerstoffhaltigen Verbindungen mit einem Kohlenwasserstoff, welcher letztere bei der Destillation im luftleeren Raum zuerst übergeht.

Berthelot betrachtet diesen Kohlenwasserstoff, obgleich er nahezu denselben Siedepunkt hat, doch von dem von  $80^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  C. übergegangenen Oel verschieden, sofern die feste Chlorwasserstoffverbindung des ersteren ein Drehungsvermögen  $22^{\circ},3$  links hat, des letzteren  $23,9$  links.

Berthelot betrachtet den Terpentin diesem gemäss als von Anfang zwei isomere Kohlenwasserstoffe enthaltend. Das käufliche französische Terpentinöl fand er viel zusammengesetzter; bei noch so oft wiederholter fractionirter Destillation gelang es nicht, einen Körper zu bekommen, der bei wiederholter Destillation nicht Destillate von verschiedener Eigenschaft gegeben hätte. Das Gemengtsein des Oels liess sich leicht nachweisen, wenn man das Oel mit zu seiner Lösung unzureichenden Mengen Weingeist schüttelte; der Weingeist nahm vorzüglich Oele von geringerem Rotationsvermögen auf, die sich dann mit Wasser ausscheiden liessen.

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 267.



Ausser den optisch links drehenden Kohlenwasserstoffen, welche bei  $161^{\circ}\text{C}$ . sieden, enthält das käufliche Oel noch eine geringe Menge optisch rechts drehender, die erst gegen  $250^{\circ}\text{C}$ . sieden und nicht im Stande sind feste Chlorwasserstoffverbindungen und Terpentinölhydrate zu bilden.

Zur Untersuchung des englischen Terpentinöls verschaffte sich Berthelot in London Terpentin, der grösstentheils von *Pinus australis* gewonnen, indess schon einmal heiss filtrirt war. Das in allen Phasen der Destillation im luftleeren Raume bei  $100^{\circ}\text{C}$ . Uebergehende zeigte dieselbe Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ , doch nahm das Rotationsvermögen von  $18,6^{\circ}$  bis zu  $16,4^{\circ}$  rechts, ab. Dieses beweist die Anwesenheit mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe. Das käufliche englische Terpentinöl fand Berthelot auch zusammengesetzter als das selbst bereitete.

Das Terpentinöl löst sich leicht und in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol, ebenso in Aether, in fetten und ätherischen Oelen, daher es denn wegen seines geringen Preises oft als Verfälschungsmittel für letztere gebraucht wird. 1 Thl. Terpentinöl löst sich in 7,4 Thln. Weingeist von 0,84 specif. Gewicht, und 12 Thln. Weingeist von 0,858 specif. Gewicht. 1 Vol. Terpentinöl löst sich in 4 Vol. Weingeist von 0,830 specif. Gewicht. Es löst sich schwerer in wässrigem Weingeist.

Eine Mischung von 5 Maass Terpentinöl mit 1 Maass Weingeist, wird durch Wasser nicht getrübt und nur sehr langsam wird ihr, wenn sie in Wasser gegossen ist, der Weingeist entzogen (Vauquelin<sup>1)</sup>).

Das Terpentinöl löst sich auch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Holzgeist in jedem Verhältniss, aus der letzten Lösung wird es durch Wasser milchig ausgeschieden. Ist der Holzgeist oder Weingeist mit so viel Wasser verdünnt, dass sie Terpentinöl nicht lösen, so lösen sie es nach Zusatz von etwas Benzol (Mansfield<sup>2)</sup>).

Das Terpentinöl löst Schwefel in grosser Menge, eine solche Lösung war in früherer Zeit unter dem Namen Beguins Schwefelrubin bekannt. Es löst Phosphor, die Lösung gesteht völlig zu einer wallrathähnlichen Masse, einer lockeren Verbindung von Phosphor mit dem Oel, die an der Luft leicht verharzt. Die geringste Menge Phosphor lässt sich im Oel an dem nach Zusatz von etwas Schwefelsäure eintretenden Phosphoresciren erkennen (Jonas<sup>3)</sup>).

Terpentinöl absorbt schweflige Säure unter heftiger Erwärmung, wird dabei hellgelb, bleibt dünnflüssig und nimmt den Geruch der Säure an.

Es absorbt, nach Angabe Saussure's, 0,16 bis 0,2 Maass Kohlenoxydgas, 1,7 bis 1,9 Maass Kohlensäuregas, 2,5 bis 2,7 Maass Stickoxydulgas 2,1 bis 2,6 ölbildendes Gas. 5 Maass Cyangas (Gay-Lussac) und 3,25 Maass Phosphorwasserstoffgas (Graham). Es löst Jodcyan leicht, auch Chlorarsen, Chlorphosphor und Chlorschwefel unter Erhitzung zu farblosen Flüssigkeiten. Es löst Harze, flüchtige und fette Oele, feste Fette, und namentlich wenn es vorher über Ziegeln destillirt war, Cautschuk, und wird bei der Bereitung wasserdichter Zeuge als Lösungsmittel für Cautschuk angewendet (Bouchardat).

<sup>1)</sup> Berzel. Jahresber. 1824. Bd. III, S. 181. — <sup>2)</sup> Quart. Journ. chem. Soc. T. I, p. 268. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 289.

Terpentinöl absorbiert Chlorwasserstoff so wie Brom- und Jodwasserstoff und bildet damit bestimmte, theils starre theils flüssige zum Theil charakteristische Verbindungen (s. unten S. 600). Es absorbiert auch Fluorwasserstoff und färbt sich gelblich ohne sein Rotationsvermögen zu ändern; ob sich hierbei eine bestimmte Verbindung bildet ist nicht ermittelt.

Das Terpentinöl findet eine ausgedehnte Anwendung bei der Firnis- und Oelfarbenbereitung, da es die Eigenschaft hat, Harze mit der grössten Leichtigkeit zu lösen und mit fetten Oelen rasch trocknende Firnisse zu geben. In der Medicin findet es Anwendung sowohl zum innern als zum äussern Gebrauch. Die Dämpfe des Terpentinöls wirken schädlich auf den menschlichen Organismus, sie verursachen Schlaflosigkeit, Wärme der Haut, vermehrten Puls, Beschwerden beim Harnlassen; später tritt Steifigkeit verbunden mit Schmerzen und Schmerz in der Nierengegend sowie ein mehrere Tage langer Schwächezustand ein (Bouchardat).

Fische sterben in terpentinöhlaltigem Wasser (Bouchardat). Es verhindert auch das Keimen von Samenkörnern (Ville). Viele Samen von Coniferen enthalten aber unzweifelhaft flüchtiges Oel, Terpentinöl oder ein ähnliches. *Fe.*

Terpentinöl ist entzündlich und brennt mit hellleuchtender stark russender Flamme. Zur Beleuchtung wird es häufig mit anderen Leuchtstoffen, Alkohol oder Holzgeist gemischt angewandt; es muss hierzu sehr harzfrei sein (s. Camphin 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 694).

#### Verwandlungen des Terpentinöls.

1) Durch Hitze. Terpentinöl wird durch Kochen unter gewöhnlichem Druck so lange dasselbe auch fortgesetzt wird chemisch nicht geändert. Erhitzt man es in einer geschlossenen Röhre für sich über  $250^{\circ}\text{C}$ ., so nimmt sein specifisches Gewicht zu und sein Rotationsvermögen ändert sich. Die Umwandlung geht bei etwa  $300^{\circ}\text{C}$ . am raschesten vor sich, und zeigt sich namentlich deutlich beim englischen Terpentinöl, welches vor dem Erhitzen die Polarisationssebene nach rechts, nach dem Erhitzen nach links ablenkt. Der Grad der Umwandlung ist abhängig von der Dauer und Intensität der Erhitzung; das veränderte Oel absorbiert in derselben Zeit mehr Sauerstoff als das nicht veränderte. Es scheint das umgewandelte Terpentinöl ein Gemenge polymerer Substanzen zu sein, deren Hauptmenge von Berthelot als Isoterebenten bezeichnet wurde. Zu seiner Darstellung erhitzt man englisches Terpentinöl zwei Stunden lang auf  $300^{\circ}\text{C}$ ., destillirt das unter  $250^{\circ}\text{C}$ . übergehende ab, rectificirt das Destillat und fängt das zwischen  $176^{\circ}$  und  $178^{\circ}\text{C}$ . überdestillirende auf. Es hat dieselbe Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$  wie das Terpentinöl, ist leicht beweglich, stark lichtbrechend, riecht wie alte Citronenschalen, hat bei  $22^{\circ}\text{C}$ . das specif. Gewicht 0,843, dreht die Polarisationssebene  $10^{\circ}$  links. Es bildet, wie das ursprüngliche Terpentinöl mit Wasser Terpentinölhydrat und mit Salzsäure zwei krystallisirbare Chlorwasserstoffverbindungen. Durch Säuren wird es wie das gewöhnliche Terpentinöl verändert. Es verschluckt bei  $23^{\circ}\text{C}$ ., Fluorborongas färbt sich dabei dunkel und wird zähe, absorbiert in 33 Tagen 16,8 Proc. Sauerstoffgas und entwickelt 1 Proc. Kohlensäure. Die nach dem Abdestilliren des Isoterebentens in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit enthält mehrere Substanzen

von verschiedenem Siedepunkt; setzt man die Destillation bis  $360^{\circ}\text{C}$ . fort, so ist der Rückstand in der Retorte:

**Metaterebenten.** Die Menge desselben ist um so beträchtlicher, je länger und stärker das Terpentinöl über seinen Siedepunkt erhitzt wurde. Es ist gelblich und zähflüssig, in der Kälte schwach, in der Wärme stark unangenehm riechend, von 0,913 specif. Gewicht bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Obgleich es über  $360^{\circ}\text{C}$ . kocht, ist es doch ohne bemerkbare Zersetzung flüchtig; es dreht die Polarisationsebene links, jedoch nur schwach. Sauerstoff wird von ihm reichlich absorbirt, in 33 Tagen 9,7 Proc., wobei 0,3 Proc. Kohlensäure entwickelt wurden, es nimmt hierbei die Consistenz des Colophoniums an. Bei  $24^{\circ}\text{C}$ . absorbirt es 17,7 Proc. Salzsäuregas, was der Verbindung  $\text{C}_{60}\text{H}_{48} \cdot 2\text{HCl}$  entspricht (Berthelot <sup>1)</sup>).

Wird Terpentinöldampf mit Luft gemengt durch ein mit gewundenem Kupferblech gefülltes eisernes Rohr, das der Glühhitze ausgesetzt ist, geleitet, so sammeln sich in der Vorlage viel Wasser, Krystallnadeln und gelber Theer, welcher sich allmählig mit den Krystallen vereinigt, dabei tritt der Geruch nach Bernsteinöl auf (Richter <sup>2)</sup>).

2) Durch Sauerstoff. Setzt man Terpentinöl dem Einflusse der atmosphärischen Luft aus, so nimmt es Sauerstoff aus derselben auf, wird dickflüssig und verharzt; es bilden sich hierbei Essigsäure (Boisenot und Person), Ameisensäure (Weppen. Laurent) und Kohlensäure. Th. v. Saussure fand, dass 3,725 CC. Oel in einem Jahr 440 CC. Sauerstoff aufnahmen. Schönbein beobachtete, dass das Terpentinöl den absorbirten Sauerstoff zuerst modificire, und ihn in Ozon umwandle (s. d. Art. Ozon). Unter Einfluss von Sauerstoff und Wasser bildete sich nach Sobrero Terpentinöloxydhydrat (s. d. Art. S. 604).

Chlorchromsäure und Chromsäure trocken mit Terpentinöl zusammengebracht entzünden es.

3) Durch Einwirkung von Wasser verwandelt das Terpentinöl sich in Terpentinölhydrat (s. d. Art. S. 604).

4) Durch Chlorgas. Das Terpentinöl absorbirt Chlorgas und verbindet sich damit, indem Wärme und Salzsäure frei werden. Das Resultat der Einwirkung ist eine sehr klebrige farblose eigenthümlich camphorartig riechende und zugleich süß- und bitterschmeckende Flüssigkeit, welche dasselbe specif. Gewicht (1,360 bei  $15^{\circ}\text{C}$ .) und dieselbe Zusammensetzung ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ ) wie das Chlortereben hat. Dieser Körper lenkt das Licht nach Rechts ab, während es das Terpentinöl, woraus es entstand, nach Links lenkte. Beim Erhitzen verhält sich die Chlorverbindung des Terpentinöls wie ein Gemenge von Chlorcamphor und Chlortereben. Es bleibt Kohle zurück, während Salzsäure, feste und flüssige Producte übergehen (Deville <sup>3)</sup>).

Behandelt man Terpentinöl mit Braunstein und Salzsäure, so erhält man einen Körper, der wahrscheinlich identisch mit dem durch Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl erhaltenen Product ist (Chautard <sup>4)</sup>).

5) Durch Chlorkalk. Mischt man in einer Retorte 600 Thle. Wasser, 200 Thle. Chlorkalk und 25 Thle. Terpentinöl, und

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 5; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 347. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 125. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 176; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 87. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XXXIV, p. 485.



unterwirft das Gemisch der Destillation, so geht eine lebhafte Reaction vor sich, es entwickelt sich viel Kohlensäure, und es destillirt eine Flüssigkeit über, die sich in der Ruhe in drei Schichten trennt, von denen die oberste unzersetztes Terpentinöl, die mittlere wässriges Chloroform, die untere Chloroform ist.

Man hat Destillation des Terpentinöl mit Chlorkalk, Kalkmich und Wasser vorgeschlagen um reines harzfreies Terpentinöl zu erhalten.

Terpentinöl, chlorsaures Kali und einige Tropfen Schwefelsäure zusammengebracht, entzünden sich und das Oel verbrennt mit Hinterlassung von Kohle (Vogel jun.<sup>1)</sup>).

6) Durch Brom. Terpentinöl und Brom verbinden sich miteinander unter Bildung von Bromwasserstoff und einer dunkelrothen rauchenden klebrigen sehr schweren Flüssigkeit, die durch Thierkohle etwas entfärbt wird. Nach Entfernung der freien Säure durch Kreide und des Wassers durch Chlorcalcium hat man eine Flüssigkeit von 1,975 specif. Gewicht bei 20°C., welches dasselbe wie das des Bromterebens ist. Die Flüssigkeit lenkt das polarisirte Licht ebenfalls rechts ab. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{20}H_{12}Br_4$  (Deville).

Mischt man Terpentinöl mit Bromwasserstoffsäurelösung und verdünnter Schwefelsäure, setzt dann so lange bromsaures Kali in Lösung zu, bis die Lösung nach dem Schütteln schwach orangegelb erscheint, und entfernt das überschüssige Brom mit wässrigem unterschwefligsauren Natron, so findet man, dass das Terpentinöl je nach Alter und Abstammung verschiedene Mengen Brom aufgenommen hat (Knop<sup>2</sup>).

Gegen Bromkalk verhält sich Terpentinöl ähnlich wie gegen Chlorkalk, es giebt bei der Destillation mit demselben Bromoform (Chautard<sup>3</sup>).

7) Durch Jod. Bringt man Jod und Terpentinöl zusammen, so löst es in der Kälte eine gewisse Menge mit dunkelgrüner Farbe auf, ohne dass sich eine genau charakterisirte Verbindung bildet. Beim Erwärmen und einem Ueberschuss von Jod entwickelt sich Jodwasserstoffsäure, und es destillirt eine schwärzliche klebrige Flüssigkeit über, die durch Kali entfärbt wird (Deville). Bringt man grössere Mengen Jod rasch mit Terpentinöl in Berührung, so tritt heftige Verpuffung ein (Blanchet und Sell<sup>4</sup>). Die Intensität der Reaction ist je nach dem Alter des Oels und der häufigen Berührung mit der Luft verschieden. Bei altem theilweise verharzten Terpentinöl ist sie weniger energisch als bei frischem (Winkler<sup>5</sup>). Joddampf und Terpentinöldampf wirken erst, nachdem sie sich wieder condensirt haben, aufeinander ein, ohne jedoch zu verpuffen oder sich nur zu erhitzen. Bringt man Terpentinöl und Jod in zwei kleinen flachen Gefässen unter eine Glasglocke, so verwandelt das verdunstende Oel das Jod in eine braune zähe Masse, während das verdunstende Jod das Terpentinöl färbt und verharzt (Winkler).

8) Durch Salpetersäure. Behandelt man Terpentinöl mit concentrirter Salpetersäure, so wird es mit der grössten Heftigkeit zersetzt, so dass es sich durch die dabei entwickelnde Wärme entzündet

---

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 114. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXXIII, p. 671. — <sup>3)</sup> Pharm. Centralbl. 1854, S. 499. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 266. — <sup>5)</sup> Buchner's Repert. Bd. XXII, S. 271; Bd. XXXIII, S. 185; Bd. XXXIV, S. 378.

(Blanchet und Sell). Bromeis erhielt durch Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl eine neue Säure, die Terpentinsäure; Rabbourdin fand, dass ausserdem noch vierfach-oxalsaures Ammoniak und Oxalsäure gebildet würden. Cailliot liess mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure auf Terpentinöl einwirken, fand, dass sich Kohlensäure, Blausäure, Terephthalsäure, Terebenzinsäure, Terechrysinsäure und Terpentinsäure (s. diese Art.) bilden. Ueberall wurde auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl das Auftreten harziger Producte bemerkt. Cailliot analysirte ein durch Einwirkung verdünnter Säuren erhaltenes Harz, welches wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Kali und Ammoniak war, und dessen Schmelzpunkt über  $100^{\circ}\text{C}$ . lag. Er fand es der Formel  $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{O}_{20}$  entsprechend zusammengesetzt. Ein anderes in kaltem Weingeist lösliches unter  $100^{\circ}\text{C}$ . schmelzendes Harz bestand aus  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ . Ein drittes in Alkohol, Ammoniak und Kali lösliches Harz hatte die Zusammensetzung  $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{O}_{16}$ ; sein Schmelzpunkt lag bei  $100^{\circ}\text{C}$ .

Schneider<sup>1)</sup> zeigte, dass bei der Behandlung von Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure Glieder der Fettsäurereihe gebildet werden. Er brachte die zu verarbeitende Menge Oel in eine tubulirte Retorte und verband dieselbe mit Liebig'schen Kühlern und Glasröhren, dass die Verlängerung 18 Fuss betrug, darauf fügte er etwas Salpetersäure zu dem Oel, erwärmte gelinde und entfernte mit eintretender Reaction das Feuer, brachte dann in kleinen Portionen die zu verwendende Menge Salpetersäure (5 bis 6 Thle. mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt auf 1 Thl. Oel) hinzu.

Die ersten Antheile der Salpetersäure bewirkten eine Bräunung des Oels, die späteren verursachten Aufkochen nebst Entwicklung rother Dämpfe. Die Operation, welche, wenn die Heftigkeit der Einwirkung aufhörte, durch Wärme unterstützt wurde, ist in 24 Stunden beendet. Aus dem homogenen Retorteninhalte scheidet sich beim Erkalten ein zähes braunes Harz ab, das dem Wasser, ohne sich beträchtlich zu lösen, eine gelbe Farbe ertheilt, ebenso einen bitteren Geschmack und eine saure Reaction. Der ganze Retorteninhalte mit diesem Harz wird der Destillation unterworfen, zuerst zwei Drittheile abdestillirt und dann der Retorteninhalte wiederholt mit Wasser destillirt. Die Destillate, welche grünlichgelb gefärbt und durch suspendirte Oeltröpfchen schwach getrübt sind, wurden mit Kali neutralisirt, durch Krystallisation vom Salpeter befreit und mit Schwefelsäure versetzt der Destillation unterworfen. Das die freien Säuren enthaltende Destillat wurde mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und aus dem Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd die Silbersalze gefällt, die durch Krystallisation getrennt sich als buttersaures propionsaures und essigsäures Silberoxyd erwiesen.

Chautard<sup>2)</sup> fand, dass das Gemenge harzartiger Substanzen, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl entsteht, auch sich beim Kochen in der überschüssigen Säure auflöst und beim Verdünnen mit Wasser wieder ausscheidet, beim Kochen mit Kali Ammoniak und eine organische Base, Toluidin, liefert.

9) Durch salpetrige Säure. Destillirt man Terpentinöl, wel-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 101.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 166.

ches mit salpetriger Säure gesättigt ist, so wird ein schwarzes Harz und ein flüchtiges rothes nach Terpentinöl und Bittermandelöl riechendes Oel erhalten (Deville).

10) Durch Schwefelsäure. Mengt man Terpentinöl mit Vitriolöl langsam in einem Destillirapparat, so wird es in Tereben und Colophen verwandelt, welches erstere durch die dabei erzeugte Wärme verdunstet und überdestillirt; gleichzeitig wird schweflige Säure gebildet. Operirt man mit grossen Quantitäten, so reicht die Reactionswärme hin die ölartigen Dämpfe zu entzünden (Deville). Vermischt man Terpentinöl tropfenweise mit viel Schwefelsäure, so entsteht eine rothbraune Lösung, die beim Vermischen mit Wasser Tereben ausscheidet; wird dagegen eine geringe Menge Vitriolöl in viel Terpentinöl gegossen, so erhitzt sich die Mischung beträchtlich, schwärzt sich und entwickelt viel schweflige Säure (Gehrhardt<sup>1)</sup>).

11) Durch Phosphorsäure. Terpentinöl zerfällt beim Destilliren mit wasserfreier Phosphorsäure in Tereben und Colophen. Glasartige Phosphorsäure zersetzt es nicht merklich, sie färbt es nur roth (Deville).

12) Durch Kohlensäure. Kohlensäure wirkt auf Terpentinöl in der Kälte nicht ein, in einer der dunklen Rothglühhitze nahen Temperatur geht damit eine Zersetzung vor sich, es entstehen brenzliche Producte, neben einer dem Aceton ähnlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Flüssigkeit nebst Kohlenoxyd und Wasser (Deville).

13) Durch Fluorbor. Fluorbor wird von Terpentinöl in nach der Temperatur wechselnden Mengen absorbirt, es erhitzt sich dabei bis zum Sieden, verändert sich gleichzeitig, röthet sich selbst bei Abschluss der Luft, verdickt sich und riecht nach Tereben. Es hat sein Rotationsvermögen völlig verloren und ist in eine bei 300° C. siedende Flüssigkeit verwandelt. 1 Thl. Fluorbor (2 Vol.) verwandelt 160 Thle. Terpentinöl (1 Vol.) vollständig ohne Gasentwicklung hervorzubringen (Berthelot).

Fluorsilicium wirkt auch nicht merklich auf Terpentinöl ein.

14) Durch wasserfreie Borsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure, destillirtes Chlorzink, mit Terpentinöl in einer Röhre eingeschlossen, wird das Rotationsvermögen, das specifische Gewicht, der Siedepunkt und der Geruch des Oels mehr oder weniger vollständig verändert. Die vollendete Veränderung ist abhängig von der Dauer der Erhitzung.

Die Einwirkung von Chlorzink ist bei 100° C. nur schwach, aber bei 270° C. vollständig. Das Oel färbt sich, riecht nach Tereben, sein Ablenkungsvermögen fällt von 27,7° auf 11,7°; sein specif. Gewicht, früher 0,867, wird 0,869. Es behält die Eigenschaft mit Salpetersäure Terpentinölhydrat zu bilden, doch geht die Bildung sehr langsam. Bei dem Erhitzen des Oels mit Chlorzink auf 270° C. wird etwas Wasserstoff entwickelt.

Oel, welches 130 Stunden mit Oxalsäure erhitzt war, gab unter dem Einfluss der Salpetersäure kein Hydrat mehr, ebenso mit Chlorwasserstoffsäure keinen künstlichen Camphor. Durch Weinsäure und Essigsäure verändertes Oel geben gleichmässig wieder Hydrat. Das

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XVII, p. 314.



durch Essigsäure modificirte Oel behält auch seinen Siedepunkt bei. Chlorcalcium und analoge Körper, Cyankalium, Chlornatrium, Chlorammonium, verändern Terpentinöl beim Erhitzen über 200°C. nicht (Berthelot).

15) Durch Alkalien. Kalium verändert reines Terpentinöl nicht.

Geschmolzenes Kali sowohl als Kalilauge verändern reines Terpentinöl nicht, gewöhnliches wird davon gebräunt.

Terpentinöl verschluckt bei 16°C.  $7\frac{1}{2}$  Maass Ammoniakgas, färbt sich gelblich, bleibt aber dabei dünnflüssig (Gehlen). Nach Saussure's Angabe bildet es damit eine talgartige Masse. Schüttelt man Terpentinöl mit wässerigem Ammoniak, so bilden sich bei  $-8^{\circ}\text{C}$ . drei Schichten. Die unterste ist Salmiakgeist, die mittlere eine talgartige dem Opodeldoc ähnliche Gallerte, die oberste unverändertes Oel (Podex).

Aetzkalk entzieht dem rohen Terpentinöl seinen unangenehmen Geruch (Blanchet und Sell<sup>1)</sup>).

16) Nitroprussidkupfer giebt mit Terpentinöl beim Kochen einen grünen oder blaugrünen Niederschlag. Hierdurch lässt sich Terpentinöl in sauerstoffhaltigen Oelen nachweisen, welche durch Nitroprussidkupfer schwarzbraun oder grün gefärbt werden (Heppe).

17) Mit Bleioxyd gelinde erwärmtes Terpentinöl färbt sich dunkelbraun, während eine starke Sauerstoffabsorption stattfindet. Allmählig entfärbt sich das Oel, man findet einen voluminösen gelben Niederschlag statt des compacten Oxydes auf dem Boden des Gefässes. Dieser Niederschlag giebt mit Alkohol ausgekocht und mit Schwefelwasserstoff zerlegt eine Säure die Terebentinsäure, von der Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ ; gleichzeitig bildet sich Ameisensäure (Weppen<sup>2)</sup>).

### Verbindungen des Terpentinöls.

Das Terpentinöl bildet mit Chlorwasserstoff so wie auch mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bestimmte Verbindungen.

#### Einfach-chlorwasserstoffsäures Terpentinöl.

Terpentinölcamphor oder fester künstlicher Camphor, Chlorwasserstoff-Camphen, Terebenten-Monochlorhydrat, Camphen-Monochlorhydrat. Eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit Terpentinöl. Formel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16} \cdot \text{HCl}$ . Wurde im Jahre 1803 von Kindt entdeckt, später von Trommsdorff<sup>3)</sup>, Blanchet und Sell<sup>4)</sup>, Dumas<sup>5)</sup>, Berthelot<sup>6)</sup> untersucht.

Zu seiner Darstellung leitet man getrocknetes Salzsäuregas in kalt gehaltenes rectificirtes und gleichfalls getrocknetes Terpentinöl bis zur Sättigung. Es scheiden sich bald braune Punkte schon zersetzten Oels ab, die allmählig zunehmen, bis sich die ganze Flüssigkeit in zwei Theile trennt, einen festen und einen flüssigen, welche sich durch Filtration leicht trennen lassen. Die feste Masse wird durch Pressen

<sup>1)</sup> N. Ar. Arch. Bd. LXXX, S. 57. — <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 294. — <sup>3)</sup> Trommsd. Journ. f. Pharm. Bd. XI, S. 2 u. 125. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 271. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 56. — <sup>6)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XL, p. 2.

zwischen Fließpapier völlig weiss; sie wird in siedendem Weingeist gelöst, aus welchem sie sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet (Blanchet und Sell).

Man erhält den künstlichen Camphor auch, wenn man in eine Auflösung von einem Maass Terpentinöl in zwei Maass Schwefelkohlenstoff Chlorwasserstoffsäure leitet. Lässt man 5 Thle. Salpetersäure auf 1 Thl. des flüssigen Productes, welches beim Sättigen einer Lösung von Terpentinöl in Chloroform, Aceton, Kreosot, Essigsäure, Oelöl, Oelsäure, Fuselöl mit Salzsäuregas erhalten wird, in einer Retorte einwirken, so tritt eine heftige bis zur Explosion gesteigerte Reaction ein, nach deren Beendigung sich künstlicher Camphor im Retortenhalse sublimirt findet (Berthelot).

Der künstliche Camphor bildet sich, nach der Angabe Berthelot's, bei einer Temperatur zwischen  $-30^{\circ}$  bis  $+30^{\circ}$  C.; unter  $-30^{\circ}$ , so wie über  $+60^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  C. bilden sich keine Krystalle. Bei der Darstellung wird auch bei langem Einwirken von Salzsäuregas nicht alles Oel in den festen Körper verwandelt; es bildet sich neben der festen Salzsäureverbindung stets eine flüssige. Die Ausbeute an fester Verbindung ist abhängig von der Abstammung und Natur des verwendeten Oels. Das Oel, welches Wöhler aus den Zweigen von *Pinus Abies* erhalten und mit Kalium behandelt hatte, lieferte selbst bei  $0^{\circ}$  keinen künstlichen Camphor; Oel von *Pinus sylvestris* liefert ihn langsam und wenig (Hagen); Oel welches mit Oxalsäure 130 Stunden auf  $100^{\circ}$  C. erhitzt war lieferte noch etwas, aber der Theil eines französischen Terpentinöls, welches zwischen  $240^{\circ}$  bis  $280^{\circ}$  C. übergegangen, lieferte nichts (Berthelot). Die Ausbeute ist deshalb sehr verschieden; Trommsdorff erhielt 26,5, Cluzel 47, Oppermann mehr als 50, Berthelot bei  $0^{\circ}$  C. 51, bei  $35^{\circ}$  C. 67, Dumas 100, Thénard 110 Proc. künstlichen Camphor.

Der künstliche Camphor ist weiss, lässt keine bestimmte Krystallform erkennen; er sublimirt unzersetzt und bildet dann büschelförmig vereinigte Nadeln (Cluzel), oder breite federartige wie Wachs knetbare Blätter (Oppermann). Er verflüchtigt sich wie der gewöhnliche Camphor bei jeder Temperatur, schmilzt bei  $115^{\circ}$  C., siedet bei  $165^{\circ}$  C. und wird hierbei theilweise zersetzt, indem saure Dämpfe entweichen. Er löst sich leicht in Weingeist (in 3 Thln. von 0,806 specif. Gewicht) und Aether, ebenso in fetten und ätherischen Oelen, er ist unlöslich in Wasser, dasselbe nimmt aber den Geruch des Camphors an; Dumas hat deshalb als Reinigungsmethode des rohen Camphors vorgeschlagen, denselben in Weingeist zu lösen, die weingeistige Lösung mit Wasser zu fällen und den Niederschlag im Oelbade zu schmelzen.

Der künstliche Camphor ist nach der Ansicht Berthelot's ein Gemenge isomerer und ähnlicher nur in ihrem optischen Verhalten verschiedener Körper, welche den verschiedenen isomeren Gemengtheilen des zu seiner Darstellung angewandten Terpentinöls entsprechen. Berthelot fand auch, dass im Vacuum destillirtes bei  $80^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  C. übergegangenes französisches Terpentinöl einen Camphor lieferte, dessen Rotationsvermögen  $23,9^{\circ}$  links war; das über  $100^{\circ}$  C. übergegangene lieferte Camphor, dessen Rotation ebenfalls  $23,9^{\circ}$  links war, das letzte Destillat desselben Oels eine von  $22,3^{\circ}$  links. Aus dem flüchtigsten Theile eines englischen Oels erhielt er Camphor, dessen Ablenkungsvermögen  $9,9^{\circ}$

rechts, aus dem weniger flüchtigen einen von  $4,4^{\circ}$  rechts; aus amerikanischem Terpentinöl von  $4,2^{\circ}$  rechts. Reinen krystallisirten Camphor fand er  $[\alpha] = - 31^{\circ}$ . Für das Monochlorhydrat des Australens (von *Pinus australis*) ist  $[\alpha] = + 12^{\circ}$  C. (Berthelot).

Der künstliche Camphor hat im Geruch Aehnlichkeit mit dem Laurencamphor (daher sein Name), jedoch riecht er schwächer zuweilen terpenartig, schmeckt gewürzhaft, nicht so bitter und durchdringend wie eigentlicher Camphor. Er röthet Lackmus nicht. Er lässt sich entzünden und brennt selbst auf Wasser mit grün gesäumter Flamme unter Salzsäureentwicklung. Leitet man seinen Dampf durch glühende Röhren, so wird viel Salzsäure entwickelt, indem er sich zersetzt. Er zerlegt sich bei  $170^{\circ}$  C. nur wenig, wenn man ihn mit Wasser oder absolutem Alkohol umschliesst; nimmt man viel wässerigen Weingeist so genügt eine Temperatur von  $135^{\circ}$  C. ihn in wenig mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas und ein durch Wasser fällbares Oel zu zerlegen; wendet man 60 proc. Weingeist an, so wird er durch wiederholtes Erhitzen auf  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  C. in derselben Weise zerlegt (Butlerow<sup>1)</sup>).

Durch Einwirkung von Chlorgas verwandelt er sich unter schwacher Salzsäureentwicklung in eine durch Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich leicht oft unter Explosion in Salzsäure und gechlortes Terpentinöl zersetzt (Deville).

Concentrirte Schwefelsäure löst den künstlichen Camphor beim Erwärmen unter Entwicklung schwefliger Säure, indem Kohle ausgeschieden wird; in der Kälte ist sie ohne Einwirkung (Blanchet und Sell).

Gewöhnliche Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf Chlorwasserstoff-Terpentinöl, concentrirte löst ihn unter Entwicklung von salpetriger Säure. Seine weingeistige Lösung wird weder durch salpetersaures Silberoxyd noch Quecksilberoxydul zerlegt. Durch Sublimation in trockenem Ammoniakgas wird er nicht zersetzt; treibt man seine Dämpfe mit Ammoniakgas durch eine beinahe glühende Röhre so zersetzt er sich, indem Kohle und ein Oel abgeschieden werden (Blanchet und Sell). Beim Erhitzen seiner Lösung mit weingeistigem Kali auf  $150^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  C. wird es unter Bildung von etwas Chlorkalium zerlegt; nach Berthelot bildet sich beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung gewöhnlicher Aether und ein zwischen  $180^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  C. flüchtiges Liquidum, welches hauptsächlich den Alkohol  $C_{20}H_{18}O_2$  und dessen Aethylverbindung  $C_{24}H_{22}O_2$  enthalten soll. Kalihydrat wirkt unter  $250^{\circ}$  C. kaum auf Chlorwasserstoff-Terpentinöl ein (Berthelot). Weingeistiges Schwefelcyankalium verwandelt ihn unter denselben Umständen in eine Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser braunes unangenehm nach Knoblauch riechendes Schwefel und Stickstoff enthaltendes Oel ausscheidet. Ebenso scheint Schwefelcyansilber zu wirken (Butlerow). Der künstliche Camphor wird durch Chlorzink bei  $100^{\circ}$  C. unter Entwicklung eines salzsäurehaltigen Gases zerlegt (Berthelot). Leitet man die Dämpfe des künstlichen Camphors wiederholt durch eine mit Aetzkalk gefüllte und erhitzte Röhre so verliert er alle Salzsäure und wird in ein flüssiges leicht destillirbares nach der Rectification farbloses Oel verwandelt, welches von Blanchet und Sell Dadyl, von

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1856, S. 406.



Soubeiran und Capitaine Terebene, von Deville Camphilen (s. d. S. 603), genannt <sup>1)</sup>).

Auch durch Erhitzen mit trockener Seife, mit stearinsauerm Kali, mit benzoësaurem oder essigsauerm Natron, mit Kalk, Baryt oder Kali wird das Chlorhydrat zerlegt; der hierbei erhaltene Kohlenwasserstoff zeigt je nach der Temperatur der Zersetzung sehr verschiedene Eigenschaften, er ist zuweilen krystallisirbar, gewöhnlich flüssig; zuweilen optisch wirksam, bei höherer Temperatur dargestellt aber optisch unwirksam. Bei vorsichtigem Zersetzen bildet sich festes Terecamphen (Austracamphen aus dem Oel des *Pinus australis*) oder Camphen, oder es entsteht flüssiges Tereben oder polymere Polyterebene (s. d. Art. im Anhang S. 600 u. flgde.).

Flüssiges salzsaures Terpentinöl, flüssiger Camphor. Bei der Darstellung des festen Camphors bleibt, wie früher angegeben wurde, ein Theil des Oels flüssig auch bei lange fortgesetztem Einleiten von Salzsäure. Dieser flüssige Theil ist braun gefärbt, stösst weisse Salzsäuredämpfe aus, ist schwerer als Wasser und etwas weniger flüssig als das Terpentinöl. Er lässt sich schwer rein darstellen, da er immer einen Theil der festen Verbindung aufgelöst hält, die sich nur durch Abkühlen auf  $-4^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}\text{C.}$  abscheiden lässt. In einer Retorte destillirt wird er farblos und durchsichtig, haucht keine Salzsäuredämpfe mehr aus. Er dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links wie der feste Camphor. Mit Wasser in Berührung ertheilt er demselben keine saure Reaction; Alkohol zersetzt ihn in ein saures und öliges Product, welches mit Wasser daraus niedergeschlagen werden kann. Wärme begünstigt diese Zersetzung sehr. Ammoniakgas verändert die flüssige Verbindung so wenig wie die feste. Wird Chlorgas eingeleitet so entwickelt sich etwas Salzsäure, das Oel wird dickflüssig ohne mit Wasser in Berührung Krystalle abzusetzen. Ein in das saure Oel getauchter Papierstreifen brennt mit grünesäumter Flamme.

Wird sein Dampf über in einer Röhre erhitzten Aetzkalk geleitet, so erhält man ebenfalls ein salzsäurefreies Oel, welches wie Terpentinöl zusammengesetzt ist, von Blanchet und Sell<sup>2)</sup> Peucyl, von Soubeiran und Capitaine<sup>3)</sup> Terebilen (s. d. S. 603) genannt wurde. Das Rotationsvermögen dieses flüssigen Camphors ist wie das des festen links.

### Zweifach-Chlorwasserstoffsäures Terpentinöl.

Terebenten-Bichlorhydrat, Terpilen-Bichlorhydrat:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16} \cdot 2\text{HCl}$ . Von Berthelot<sup>4)</sup>, Deville<sup>5)</sup> und List<sup>6)</sup> untersucht; isomer mit der festen Chlorwasserstoffverbindung des Citronenöls. Diese Verbindung entsteht, wenn man rauchende Salzsäure längere Zeit mit Terpentinöl unter öfterem Umschütteln in Berührung lässt. Nach einem Monat sammelt man die ausgeschiedenen Krystalle. Die Lösung, abermals der Luft ausgesetzt, scheidet noch mehr ab, enthält auch oft künstlichen Camphor, der mit Salzsäure ausgeschieden werden kann (Berthelot). Das Bichlorwasserstoff-Terpentinöl bildet sich ferner,

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 311. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. IV, S. 275. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. XXXIV, S. 312. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XXXV, p. 736. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 80. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 362.

wenn man Terpentinöl oder eine Lösung desselben in Weingeist, Aether oder Essigsäure mit salzsaurem Gas sättigt. Die Flüssigkeit scheidet mit Wasser vermischte beim Stehen an der Luft Krystalle der Verbindung aus. Man kann auch eine Lösung von Terpentinöl in Holzgeist, Aceton, Chloroform, Kreosot oder Buttersäure mit Salzsäure sättigen, bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen, und die ausgeschiedenen Krystalle sammeln (Berthelot).

Leitet man in gepulvertes Terpentinölhydrat einen raschen Strom Salzsäuregas, so giebt sich durch Temperaturerhöhung und Schmelzen der Masse eine bedeutende Einwirkung zu erkennen. Der Inhalt des Gefäßes ist bald in eine bräunliche Flüssigkeit verwandelt, in welcher sich schwere ölige Tropfen ausscheiden. Lässt die Reaction nach und sinkt dadurch die Temperatur, so wird die Masse fest. Erwärmt man jetzt und lässt so lange Salzsäure hindurchstreichen, als noch etwas absorbirt wird, so ist alles bis auf eine niedrige Schicht salzsäurehaltigen Wassers in zweifach-salzsaures Terpentinöl verwandelt (List).

Dieses Chlorhydrat bildet sich auch bei Einwirkung von Phosphorperchlorid, besser von Phosphorchlorid auf Terpentinölhydrat (Oppenheim<sup>1)</sup>).

Das zweifach-salzsaure Terpentinöl krystallisirt in langen dünnen Blättern von ausgezeichnetem Perlmutterglanz, es lässt sich aus Aether umkrystallisiren; ist nach der Angabe List's isomer mit der festen salzsauren Verbindung des Citronenöls, welche in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt. Die Chlorwasserstoffverbindung des Citronenöls löst sich wenig in kaltem Alkohol von 80 Proc., die des Terpentinöls leicht. Der Schmelzpunkt der ersteren liegt bei 43° bis 44° C. (Blanchet und Sell. Deville), der letzteren bei 50° C., der Erstarrungspunkt bei 46° C. (List), nach Oppenheim schmelzen sie bei 48° C. Deville hält jedoch die Identität beider aufrecht.

Erhitzt man das zweifach-salzsaure Terpentinöl so giebt es Salzsäure aus (Deville). Beim Kochen mit Wasser oder weingeistiger Kalilauge verliert es seine Salzsäure und bildet Terpinol (List). Behandelt man es bei möglichst niedriger Temperatur mit Kalilauge, so erhält man ein salzsäurefreies Oel  $C_{20}H_{16}$  von lieblichem Citronengeruch, steigt die Temperatur während der Reaction hoch, so hat das Product den Geruch des Citrens.

Leitet man zur Darstellung des zweifach-salzsauren Terpentinöls Salzsäuregas in eine Lösung von Terpentinöl in Aether, Alkohol oder Essigsäure, so bildet sich auch ein flüssiges Product, welchem Berthelot die Formel  $C_{20}H_{16} \cdot 2HCl + 2(C_{20}H_{16} \cdot HCl)$  beilegt.

#### Bromwasserstoffsäures Terpentinöl.

Terebenten-Monobromhydrat, Camphen-Monobromhydrat, fester Bromocamphor, Bromwasserstoff-Camphor. Formel  $C_{20}H_{16} \cdot HBr$ . Von Deville<sup>2)</sup> untersucht.

Leitet man Bromwasserstoffsäure in Terpentinöl bis zur vollkommenen Sättigung, so erhält man eine braune rauchende Flüssigkeit. Lässt man die überschüssige Säure an der Luft verdampfen, so setzen

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. chim. de Paris, Juillet 1862, p. 84; Chem. Centralbl. 1868, S. 86. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 176.

sich nach einiger Zeit Krystalle ab; durch Erkalten unter  $0^{\circ}$  C. erhält man mehr davon. Zu ihrer Reinigung werden sie gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie gleichen in Krystallform und Geruch dem künstlichen Chlorwasserstoff-Camphor. Ihre alkoholische Lösung färbt sich an der Luft roth, indem Brom ausgeschieden wird. Der Körper hat auch die Fähigkeit den polarisirten Lichtstrahl abzulenken.

#### Zweifach-Bromwasserstoffsäures Terpentinöl.

Terebenten-Bibromhydrat, Terpilenbibromhydrat. Formel:  $C_{20}H_{16} \cdot 2HBr$ . Es bildet sich bei Einwirkung von Phosphorbromid oder Perbromid auf Terpentinölhydrat und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in perlmutterglänzenden Krystallen, die bei  $42^{\circ}$  C. schmelzen (Oppenheim).

Wird das Bibromhydrat mit essigsäurem Silber oder mit (Oppenheim) einer alkoholischen Lösung von essigsäurem Kali behandelt, so wird ein Oel von der Zusammensetzung des Terpins,  $C_{20}H_{17}O$ , erhalten, von angenehmem Pomeranzengeruch (Oppenheim).

#### Jodwasserstoffsäures Terpentinöl.

Terbenten-Monojodhydrat, Camphen-Monojodhydrat, Jodcamphor, Formel:  $C_{20}H_{16} \cdot HI$ . Durch Einleiten von Jodwasserstoffsäure in Terpentinöl erhält man eine dunkelgefärbte schwere rauchende Flüssigkeit, welche nach Entfernung der überschüssigen Säure durch Kreide und Abscheiden des Wassers durch Chlorcalcium auch unter  $0^{\circ}$  C. keine Krystalle absetzt.

Sie enthält Jod in Lösung, von dem sie durch Behandlung mit Kalilauge, schwachem Weingeist oder Quecksilber befreit werden kann. Sie ist dann farblos, zersetzt sich aber schnell an der Luft, indem Jod ausgeschieden wird. Ihr specif. Gewicht ist bei  $15^{\circ}$  C. 1,509; sie lenkt den Strahl des Lichtes nach links ab. Kali entzieht ihr allmählig die Säure, beim Erhitzen färbt sie sich, es destillirt Jod, Jodwasserstoff und eine Flüssigkeit über (Deville<sup>1)</sup>).

#### Zweifach-Jodwasserstoff-Terpentinöl.

Terebenten-Bijodhydrat, Terpilenbijodhydrat,  $C_{20}H_{16} \cdot 2HI$ , entsteht bei Einwirkung der Phosphorjodide auf Terpentinölhydrat. Das Jodhydrat krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen hexagonalen Säulen, die bei  $48^{\circ}$  C. schmelzen. Die Krystalle zersetzen sich sehr bald unter Färbung, diese tritt bei  $70^{\circ}$  C. oder unter der Luftpumpe sogleich ein.

#### A n h a n g.

Wie oben erwähnt, geht der Kohlenwasserstoff des Terpentinöls durch molekuläre Umänderung leicht in isomere oder polymere Camphene über, die zum Theil durch chemische Eigenschaften, namentlich in den physikalischen, besonders den optischen Erscheinungen verschieden sind. Solche isomere Camphene sind schon von Blanchet und Sell, von Soubeiran und Capitaine unterschieden, später namentlich von Deville und zuletzt von Berthelot untersucht. Es bleibt hier aber noch Manches zu sichten.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 176.



## Terecamphen

nennt Berthelot ein dem Terpentinöl isomeres Camphen  $C_{20}H_{16}$ , welches durch Zersetzen von Bromwasserstoff- oder Chlorwasserstoff-Terpentinöl ( $C_{20}H_{16} \cdot HBr$  oder  $HCl$ ) mittelst trockener Seife oder stearinsäuren Kalis bei einer  $200^{\circ}$  bis  $220^{\circ}C$ . nicht übersteigenden Temperatur erhalten wird. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Dieser Körper scheint sich jedes Mal bei Zersetzung der Terpentinölverbindungen zu bilden, wenn man die Anwendung von Säuren, von zu hoher Temperatur, und die Gegenwart von Chlorüren der Erdalkalimetalle oder der schweren Metalle vermeidet.

Das Terecamphen ist farblos, fest, krystallisirbar, sein Rotationsvermögen ist für  $[\alpha] = -63^{\circ}$ ; es schmilzt bei  $45^{\circ}$ , und siedet bei  $160^{\circ}C$ . Durch Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff wird es vollständig in eine krystallisirbare Verbindung  $C_{20}H_{16} \cdot HBr$  (oder  $HCl$ ) übergeführt, ohne Bildung von Nebenproducten. Das Terecamphen-monochlorhydrat hat das Rotationsvermögen  $[\alpha] = +32^{\circ}$ ; beim vorsichtigen Zersetzen giebt es unverändertes, linksdrehendes Terecamphen (Berthelot). Es scheint auch ein Bichlorhydrat zu bilden.

## Austracamphen

nennt Berthelot den dem Terecamphen entsprechenden Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$ , welcher durch Zersetzung des Monochlorwasserstoff- (oder Bromwasserstoff-) Australens ( $C_{20}H_{16} \cdot HCl$  oder  $HBr$ ) mit Seife oder stearinsäurem Kali bei  $200^{\circ}$  bis  $220^{\circ}C$ . erhalten wird. Dieser Körper ist farblos, fest und krystallisirbar, und dem Terecamphen sehr ähnlich; nur ist sein Drehungsvermögen  $[\alpha] = +22^{\circ}$ ; es bildet mit Chlorwasserstoff ein krystallisirbares Monochlorhydrat  $C_{20}H_{16} \cdot HCl$ , dessen Rotationsvermögen  $[\alpha] = -5^{\circ}$  ist (Berthelot). Ein Bichlorhydrat des Austracamphens ward nicht erhalten.

## Camphen.

Ein krystallisirbarer Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$ , der optisch nicht wirksam ist. Es bildet sich bei Zersetzung von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoff-Terebenten ( $C_{20}H_{16} \cdot HCl$  oder  $HBr$ ) am reichlichsten beim vorsichtigen Erhitzen mit benzoësaurem Natron. Auch beim Erhitzen des Chlorhydrats mit reinem oder stearinsäurem Baryt oder mit Stearinsäureäther oder für sich allein, bildet sich der Camphen, meistens aber in geringerer Menge neben isomerem Kohlenwasserstoff. Dieser Camphen ist krystallisirbar aber zeigt kein Rotationsvermögen; er bildet mit Brom- oder Chlorwasserstoff nur ein Monohydrat, welches auch optisch unwirksam ist.

Tereben <sup>1)</sup>.

Ein zu den Camphenen gehörender optisch nicht wirksamer Kohlenwasserstoff; Zersetzungsproduct des Terpentinöls, demselben in vieler

<sup>1)</sup> Blanchet u. Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 259; Deville, Compt. rend. T. XII, p. 394; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 37; [3.] T. XXVII, p. 85; Berthelot, Ibid. T. XXXVIII, p. 42; T. XXXIX, p. 14; T. XL, p. 5; Compt. rend. T. LV, p. 496 et 544.

Beziehung sehr ähnlich. Von Blanchet und Sell zuerst dargestellt; von Deville näher untersucht. Formel:  $C_{20}H_{16}$ . Das Tereben bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder wasserfreier Phosphorsäure auf Terpentinöl oder Terpentinölhydrat. Es entsteht, nach Berthelot<sup>1)</sup>, auch bei Zersetzung von Chlorwasserstoff-Terpentinöl mittelst essigsaurem Natron, reinem Baryt oder Kalk, aber immer gemengt mit anderen Körpern. Nach Deville ist das Tereben in den Verbindungen enthalten, welche durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, Brom- oder Jodwasserstoff auf Terpentinöl entstehen; eine Ansicht welcher Berthelot widerspricht.

Zur Darstellung von Tereben wird Terpentinöl unter Abkühlung langsam zu  $\frac{1}{20}$  Volum Schwefelsäurehydrat gemischt; man lässt das rothe dickflüssige Gemenge 24 Stunden stehen, giesst es dann von dem schwarzen Bodensatz ab, und destillirt bei einer  $210^{\circ}C$ . nicht übersteigenden Temperatur, wo unter Entwicklung von etwas schwefeliger Säure Tereben übergeht (während Colophen zurückbleibt, s. S. 602). Das Destillat wird dann nochmals mit wenig Schwefelsäure behandelt, bis das Destillat kein Polarisationsvermögen mehr zeigt; mit wässrigem kohlensauren Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt ist es dann reines Tereben. Dieses lässt sich auch durch Destillation von Terpentinölhydrat mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen, und in ähnlicher Weise wie angegeben zu reinigen.

Das Tereben ist ein farbloses dünnflüssiges Oel, es riecht angenehmer als Terpentinöl, etwas nach Thymian; es hat ein specif. Gewicht von 0,864 bei  $8^{\circ}C$ ., sein Brechungsvermögen ist 1,474; es ist optisch unwirksam, und siedet bei  $156^{\circ}C$ . ( $160^{\circ}C$ . Berthelot); seine Dampfdichte ist 4,81.

Das Tereben ist weniger veränderlich als Terpentinöl, selbst nach längerem Erhitzen auf  $300^{\circ}C$  verändert es sich nicht; es verbindet sich nicht mit Wasser; wird nicht leicht oxydirt; Chlor zersetzt das Tereben, es bildet sich Chlortereben und Chlorwasserstoffgas. Brom wirkt ähnlich zersetzend. Wenig Jod löst sich beim Erwärmen in Tereben zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit; erst beim Erhitzen mit überschüssigem Jod entwickelt sich Jodwasserstoff. Mit rauchender Schwefelsäure giebt das Tereben eine gepaarte Säure, die Sulfoterebensäure oder Terebenschwefelsäure, deren lösliches Barytsalz die Zusammensetzung  $BaO \cdot C_{20}H_{15}S_2O_5$  hat (Gerhardt<sup>2)</sup>).

Das Tereben löst Fluorborongas ohne Veränderung. Es verbindet sich mit Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff zu flüssigen Verbindungen; solche Verbindungen werden aber auch aus den entsprechenden Verbindungen des Terpentinöls erhalten.

Bromwasserstoff-Bitereben,  $2C_{20}H_{16} \cdot HBr$ , wird durch Sättigen von Tereben mit Bromwasserstoffgas, Waschen mit Wasser unter Zusatz von etwas Kreide, Entfärben mit Thierkohle und Trocknen über Chlorcalcium erhalten; es ist ein farbloses Oel von 1,021 specif. Gewicht gemengt mit Bromwasserstoff-Terpentinöl und auch wohl etwas Bromtereben, ohne Rotationsvermögen, riecht wie Tereben.

Bromwasserstoff-Tereben,  $C_{20}H_{16} \cdot HBr$ , ist in der Ver-

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. LV, p. 498; Chem. Centralbl. 1863, S. 52.

<sup>2)</sup> Nach Gerhardt bilden Terpentinöl, Citronenöl, Copaivaöl, Cubebenöl u. a. mit Schwefelsäure die gleiche Sulfosäure. Compt. rend. T. XVII, p. 813.

bindung enthalten aus welcher sich beim Behandeln von Terpentinöl mit Bromwasserstoff der feste Bromcamphor (s. S. 598) abgesetzt hat. Es ist im unreinen Zustande ein Oel von 1,279 specif. Gewicht.

Chlorwasserstoff-Bitereben,  $2\text{C}_{20}\text{H}_{16} \cdot \text{HCl}$ , wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Terpentinöl erhalten; es ist ein leicht flüssiges Oel von 0,902 specif. Gewicht, und zeigt kein Rotationsvermögen.

Chlorwasserstoff-Tereben,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16} \cdot \text{HCl}$ . Salzsäures Peucyl von Blanchet und Sell, Salzsäures Peucylen von Soubeiran und Capitaine; flüssiger künstlicher Chloreamphor. Diese Verbindung wird aus dem flüssigen Oel erhalten, aus welchem sich nach Behandlung von Terpentinöl mit Chlorwasserstoffgas der krystallinische künstliche Camphor (s. S. 597) abgeschieden hat; man destillirt diese ölige Mutterlauge oder erhitzt sie im Wasserbade; nachdem dann bei  $-10^{\circ}\text{C}$ . sich aller krystallisirbarer Camphor abgeschieden hat, wird das Oel mit Alkohol gemengt, durch Kohle entfärbt, mit Wasser gefällt, und nach dem Trennen über Chlorcalcium getrocknet. Das so erhaltene farblose Oel von 1,017 specif. Gewicht enthält noch etwas fremde Substanzen, von denen es nicht hat getrennt werden können. Das Oel löst sich in Weingeist, es wird durch Erhitzen zersetzt; Chlorgas zersetzt es unter Entwicklung von Salzsäure; mit Kalkhydrat destillirt wird es zerlegt, und es bildet sich ein neues Oel, das Terebilen (s. d. S. 603).

Jodwasserstoff-Bitereben,  $2\text{C}_{20}\text{H}_{16} \cdot \text{HI}$ , bildet sich, nach Deville, neben Jodwasserstoff-Terpentinöl (s. S. 599) beim Einwirken von Jodwasserstoff auf Terpentinöl. Es ist ein wasserhelles camphorartig riechendes Oel von 1,08 specif. Gewicht bei  $20^{\circ}\text{C}$ .; es wirkt nicht auf den polarisirten Lichtstrahl.

Neben dieser Verbindung bildet sich immer auch Jodwasserstoff-Tereben,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16} \cdot \text{HI}$ , beide Verbindungen haben noch nicht getrennt werden können.

## Colophen.

Ditereben von Berthelot. Ein dem Terpentinöl polymerer Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}$ . Er bildet sich neben Tereben bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Terpentinöl oder Terpentinölhydrat; man erhält Colophen neben Tereben (s. S. 601) aus dem nach Abdestilliren des Terebens bei erhöhter Temperatur erhaltenen Destillat; das so erhaltene gelbe zähe Oel wird wiederholt für sich zuletzt über Antimon-Kalium rectificirt. Das Colophen wird auch durch trockene Destillation von Colophonium erhalten. Das Colophen ist ein Oel im auffallenden Lichte dunkelblau schillernd, im durchfallenden Lichte farblos, von 0,940 specif. Gewicht bei  $9^{\circ}\text{C}$ ., es zeigt kein Drehungsvermögen; siedet zwischen  $310^{\circ}$  und  $315^{\circ}\text{C}$ .; die Dampfdichte ist gefunden zu 11,13 (nach der Rechnung für  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}$  sollte sie 9,52 sein). Das Colophen absorbirt Chlor unter Einwirkung und Bildung einer harzähnlichen Masse, deren Lösung in Alkohol kleine spitze Krystalle, wahrscheinlich  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Cl}_4$ , abscheidet. Wird die harzartige Masse im Chlorstrome zum Schmelzen erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas Chlorcolophen,  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Cl}_8$  (Deville).

Colophen absorbirt Chlorwasserstoffgas leicht und unter Wärme-



entwicklung; das indigblaue Oel giebt schonn beim Behandeln mit Kreide alle Salzsäure ab; beim Destilliren mit Baryt bildet sich Colophilen, von Deville,  $C_{40}H_{32}$ , ein Oel, welches dem Colophen sehr ähnlich ist, aber keinen Dichroismus zeigt.

### Polyterebene

sind dem Tereben polymere Camphene  $nC_{20}H_{16}$ . Nach Berthelot bilden sich beim Zersetzen von Chlorwasserstoff-Terpentinöl mittelst Kalk auch dickflüssige optisch unwirksame Camphene  $C_{20n}H_{16n}$ , deren Siedpunkt zwischen  $360^{\circ}C.$  und Dunkelrothglühhitze liegt. Das etwas flüchtigere Sesquitereben,  $C_{30}H_{24}$ , siedet bei  $250^{\circ}C.$  und ist optisch unwirksam (Berthelot).

### Terebilen.

Peucyl, von Blanchet und Sell<sup>1)</sup>. Peucylen von Soubeiran und Capitaine. Formel:  $C_{20}H_{16}$ . Blanchet und Sell nehmen an, dass dieses Camphen als solches im Terpentinöl enthalten sei. Es ist nach Deville ein Zersetzungsproduct des Terebens.

Das Terebilen wird durch Destillation von Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoff-Tereben über Kalihydrat oder Kalk und Rectification über Antimonkalium erhalten. Es ist ein farbloses dünnflüssiges Oel wie Tereben riechend, von 0,843 specif. Gewicht bei  $21^{\circ}C.$ , ohne Drehungsvermögen, sein Lichtbrechungsvermögen ist 1,473; es siedet bei  $134^{\circ}C.$ , seine Dampfdichte ist 4,76. Das Terebilen bildet mit Chlorwasserstoff braune flüssige Verbindungen.

### Camphilen

nennt Deville das Dadyl von Blanchet und Sell, Camphen von Dumas, oder das Tereben von Soubeiran und Capitaine, der durch Zersetzung des künstlichen Camphors erhaltene Kohlenwasserstoff; Formel:  $C_{20}H_{16}$ . Dieses Oel, von Oppermann<sup>2)</sup> zuerst dargestellt, wird erhalten, wenn man die Dämpfe von Chlorwasserstoff-Terpentinöl wiederholt bis alle Salzsäure entzogen ist durch eine Röhre mit Kalk, welcher auf etwa  $190^{\circ}C.$  erhitzt ist, leitet. Ob das Camphilen wesentlich verschieden ist von Tereben bedarf der weiteren Untersuchung. Das Camphilen ist ein farbloses Oel von schwachem gewürzhaften Geruch und Geschmack; sein specif. Gewicht ist 0,88; es siedet bei  $156^{\circ}C.$  nach Dumas,  $145^{\circ}C.$  nach Blanchet und Sell; es zeigt kein Drehungsvermögen.

Das Camphilen wird durch Brom fest, wahrscheinlich entsteht hierbei Bromcamphilen. Chlorgas wird von Camphilen absorbirt; es bildet sich Chlorwasserstoff-Chlorcamphilen,  $C_{20}H_{16}Cl.HCl$ ; dieser

<sup>1)</sup> Blanchet u. Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 259; Soubeiran u. Capitaine, Journ. de pharm. T. XXVI, p. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 341; Deville, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 74.

<sup>2)</sup> Oppermann, Pogg. Annal. Bd. XXII, S. 199; Blanchet u. Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 276; Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 400; Soubeiran et Capitaine, Journ. de pharm. T. XXVI, p. 1; Deville, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 74.

Körper giebt, mit weingeistigem Kali behandelt, Chlorcamphilen  $C_{20}H_{13}Cl$ , dessen Behandlung mit Chlorgas und Kalilösung zunächst Bichlorcamphilen giebt; bei wiederholter ähnlicher Behandlung lassen sich wahrscheinlich noch mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzen.

Das Camphilen wird durch Schwefelsäurehydrat zersetzt; rauchende Salpetersäure verändert es nicht; mit Alkohol und Salpetersäure gemengt bildet es ein krystallisirtes Hydrat. Mit Chlorwasserstoffgas oder mit wässriger rauchender Salzsäure bildet das Camphilen leicht viel festen und wenig flüssigen Camphor; beide sind ohne Rotationsvermögen. Jodwasserstoff giebt mit Camphilen eine flüssige Verbindung. L.

Terpentinölcamphor, syn. Chlorwasserstoffsäures Terpentinöl, s. unter Terpentinöl, Verbindungen.

Terpentinölhydrat s. Terpin.

Terpentinöloxydhydrat. Product der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser auf Terpentinöl. Formel:  $C_{20}H_{16}O_2 + 2HO$ . Sobrero<sup>1)</sup> stellte diesen Körper dar, indem er einen Ballon zu vier Fünftheilen mit Sauerstoff über Wasser füllte, eine geringe Menge Terpentinöl hinzubachte und das Ganze dem directen Sonnenlicht aussetzte. Es bildete sich indem Sauerstoff absorbirt wurde, eine krystallinische Substanz, welche gesammelt und aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie ist geruchlos, löslich in Alkohol, Aether und Wasser, krystallisirt aus der siedenden wässrigen Lösung in langen sternförmig gruppirten Prismen. Bei der Destillation mit schwefelsäurehaltigem Wasser giebt sie ein flüchtiges Product, welches nach Terpentinöl und Camphor riecht. L.

Terpentinsäure s. Terebinsäure.

Terpentinsalz, syn. Terpin.

Terpentinspiritus wird wohl das reine rectificirte und daher farblose und harzfreie Terpentinöl genannt, weil es leichter flüchtig ist als das rohe Terpentinöl und beim Verdampfen nicht Harz hinterlässt wie dieses.

Terpicit, ein nicht näher bestimmtes Mineral aus Sachsen<sup>2)</sup>.

Terpin, Terpentinölhydrat, Terpentinhydrat, Terpentinsalz, Terpentincamphor, Pyrocamphorium von Trautwein. Product der Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, von Berzelius als Terpin bezeichnet. Formel:  $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$ . Wurde schon von Geoffroy (1727) im Terpentinöl beobachtet, in späterer Zeit von Buchner<sup>3)</sup>, Blanchet und Sell<sup>4)</sup>, Wiggers<sup>5)</sup> Dumas und Péligot, List<sup>6)</sup>, Hertz<sup>7)</sup>, Deville<sup>8)</sup>, Berthelot<sup>9)</sup> untersucht.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 108. — <sup>2)</sup> Glocker's Synopsis min. S. 306. — <sup>3)</sup> Buchn. Repert. d. Pharm. Bd. IX, S. 276; Bd. XII, S. 419. — <sup>4)</sup> Annal. d. Pharm. Bd. VI, S. 259. — <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. XXX, S. 858; Bd. LVII, S. 247. — <sup>6)</sup> Ebendas. Bd. LXVII, S. 362. — <sup>7)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLIV, S. 190. — <sup>8)</sup> Annal. d. Pharm. Bd. LXXI, S. 348. — <sup>9)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXIX, p. 28.

Dieser Körper bildet sich überall, wo Terpentinöl und Wasser längere Zeit in Berührung kommen. Buchner fand ihn in Terpentinöl, welches er mit Wasser destillirt hatte, als er das ganze Destillat längere Zeit in einer verschlossenen Flasche aufbewahrte. Häfner sah ihn sich unter ähnlichen Verhältnissen bilden. Hertz mischte 15 bis 16 Thle. Terpentinöl mit 1 Thl. destillirtem Wasser, und überliess das Gemisch längere Zeit der Ruhe, es setzten sich dann Krystalle von Terpentinölhydrat wenn auch in geringer Menge ab. Boisenot und Persot bemerkten, dass Terpentinöl, längere Zeit einer Temperatur von 50° C. ausgesetzt, Terpentinölhydrat liefere, sie erhielten es jedoch nur aus altem nicht rectificirtem Oel.

Wiggers lehrte diesen Körper zuerst willkürlich in beliebiger Menge darstellen, indem er beobachtete, dass sich derselbe leicht in einem Gemisch von Alkohol und Salpetersäure mit Terpentinöl bildet.

Er giebt zu seiner Darstellung folgende Vorschrift: 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure von 1,25 bis 1,3 specif. Gew. und 1 Thl. Alkohol von 80 Proc., werden in ein Gefäss gegossen und tüchtig durchgeschüttelt; beim Stehen trennt sich dieses Gemisch in zwei Schichten, in obenauf schwimmendes leichtes Oel und eine schwerere Schicht von Salpetersäure und Alkohol. Das Umschütteln der Mischung wird öfters wiederholt, bis nach 2 oder 3 Tagen die Bildung von Krystallen beginnt, dann überlässt man es sich selbst bei einer Temperatur von 20° bis 25° C. Das Terpentinölhydrat scheidet sich an den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten aus und senkt sich in Krystallkrusten zu Boden. Die Bildung ist in den ersten 14 Tagen am bedeutendsten, es entstehen von da an nur noch geringe Mengen. Lässt man das Sonnenlicht nur kurze Zeit, eine halbe Stunde, einwirken, so wird die Krystallbildung bedeutend gefördert, wirkt es längere Zeit ein so verschwinden die gebildeten Krystalle, und selbst nach halbjährigem Stehen findet keine Ausscheidung statt (Wiggers). Deville bezeichnet folgende Mischung bestehend aus 4 Liter käuflichem Terpentinöl, 3 Liter Alkohol von 85 Proc. und 1 Liter käufliche Salpetersäure als die vortheilhafteste zur Darstellung des Terpentinölhydrats.

Berthelot empfiehlt die von Deville angegebene Mischung statt in hohen Gefässen in flachen Schalen hinzusetzen, weil so bei einer reichen Ausbeute die Bildung sehr rasch verlaufe. Berthelot fand, dass wenn er kleine Mengen (etwa 10 Gramm) Terpentinöl mit Salpetersäure und Aceton oder Buttersäure hinstellte, sich das Oel oft vollständig in Hydrat verwandelte. Voget hielt die Gegenwart von Bernsteinöl bei der Bildung von Terpentinölhydrat für wesentlich, er setzte zu einer Mischung von 1 Thl. Terpentinöl,  $\frac{1}{2}$  Thl. Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. und  $\frac{1}{2}$  Thl. Bernsteinöl, nach 4 Wochen  $\frac{1}{4}$  Alkohol, und liess es 18 Wochen stehen.

Hertz beobachtete die Bildung des Terpentinölhydrats, als er durch Terpentinöl Salzsäuregas noch kurze Zeit streichen liess, nachdem sich die feste Chlorwasserstoffsäureverbindung auszuscheiden anfang. Er kühlte gut mit Eis ab und liess über Nacht stehen, filtrirte dann von den ausgeschiedenen Krystallen der Chlorwasserstoffverbindung ab, setzte zu dem Filtrat so viel Wasser, dass dasselbe den Boden einen Zoll hoch bedeckte, und stellte es an einen Ort, wo es nicht berührt wurde. Nach einiger Zeit setzten sich an den Seitenwänden des Gefässes und an der Oberfläche des Oels Krystalle des Hydrats ab.



Die Ausbeute von Terpentinölhydrat ist sehr verschieden; Wiggers glaubt, dass sie in einem bestimmten Verhältniss zu der starren Verbindung stehe, die Salzsäure mit demselben Terpentinöl liefere, dass Oel, welches viel von der einen Verbindung gebe, auch im Stande sei viel von der andern zu bilden.

Wiggers erhielt unter den günstigsten Verhältnissen nach seiner Methode 8,3 Proc. Hydrat, Deville 30 Proc., Berthelot von französischem Terpentinöl in 3 Monaten 27 Proc., in 2 Jahren 40 Proc.; von amerikanischem Terpentinöl in 2 Monaten 45,4 Proc. Voget erhielt nach seiner Vorschrift 12,5 Proc.

Der Weingeist dient bei der Darstellung des Terpentinölhydrats nur als Lösungsmittel für das Oel, es kann durch eine Menge anderer Körper ersetzt werden, durch Holzgeist, Aceton, Aether, Benzin, Buttersäure, Essigsäure, Fuselöl etc. Die Rolle, welche die Salpetersäure spielt, warum sie zur Bildung des Hydrats nothwendig ist, ist schwer zu ermitteln, indem sie wenig oder gar nicht durch die Reaction verändert wird und zur Bildung neuer Mengen Hydrat wiederholt dienen kann.

Das rohe Hydrat besteht aus gelblich oder zuweilen bräunlich gefärbten Krystallkrusten, in denen sich oft ziemlich grosse wohl ausgebildete Krystallindividuen befinden. Zu ihrer Reinigung legt man sie einige Tage zwischen Löschpapier und befreit sie so von der anhängenden Mutterlauge, bringt sie in einen geräumigen Kolben, übergiesst sie mit Wasser und erhitzt zum Sieden. Das Hydrat löst sich in beträchtlicher Menge in heissem Wasser, die Lösung wird mit Thierkohle behandelt und siedend filtrirt, wo es sich beim Erkalten in ungefärbten Krystallen ausscheidet, welche man auf Löschpapier an der Luft trocknen lässt. (Wiggers.)

List löst die rohen zwischen Papier gepressten Krystalle des Hydrats in siedendem Weingeist auf, welcher sie in so beträchtlicher Menge aufnimmt, dass er beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese Reinigungsmethode hat vor der vorigen den Vorzug, dass man nicht so bedeutende Verluste an Substanz hat, da das Hydrat in nicht unbedeutlicher Menge mit den Wasserdämpfen flüchtig ist.

Das Terpentinölhydrat bildet wasserhelle durchsichtige wohlausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System angehören. Es sind rhombische Prismen zuweilen mit einer Abstumpfung der scharfen Seitenkanten, in der Endigung eine vierflächige Zuspitzung, einem Rhombenoctaëder angehörend, dessen schärfere Endkanten zuweilen durch ein auf die scharfen Seitenkanten des Prismas aufgesetztes Flächenpaar abgestumpft sind. Die Krystalle sind oft einen halben Zoll lang und eine Linie breit, zu 5 bis 6 büschelförmig vereinigt, und haben der Länge nach gestreifte Seitenflächen. Erhitzt man sie so schmelzen sie zu einem klaren farblosen Liquidum, das beim Erkalten matt milchweiss krystallinisch erstarrt; sie haben hierbei 2 Aeq. Wasser verloren. Diese beiden Aeq. Wasser verlieren sie schon beim Stehen über Schwefelsäure, sie müssen demnach als Hydratwasser betrachtet werden. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Terpentinölhydrats liegt unter 100° C. Der Schmelzpunkt desjenigen, welches die 2 Aeq. Wasser verloren hat, liegt bei 103° C., der Erstarrungspunkt bei 91° C. Wird geschmolzenes Terpentinölhydrat rasch abgekühlt und der Zutritt von Feuchtigkeit abgehalten, so bleibt es amorph und zäh und verharret, wenn die Umstände dieselben bleiben, mehrere Tage in die-

sem Zustande. Wird es aber mit einem spitzen Gegenstand berührt, so beginnt von dem Berührungspunkt an eine concentrisch strahlige Krystallisation, die sich allmähig durch die ganze Masse fortsetzt; dasselbe erreicht man durch Erwärmung der Substanz auf  $36^{\circ}\text{C}$ . Blosses Anhauchen genügt eine dünne Schicht amorphes Terpentinölhydrat durch die ganze Masse zum Krystallisiren zu bringen; ähnlich wirken Alkohol und Aether, am auffallendsten aber ein Tropfen Wasser. Die Begierde mit der sich geschmolzenes Terpentinölhydrat seines Krystallwassers bemächtigt ist sehr gross, es erfährt dabei eine so bedeutende Ausdehnung, dass es Gefässe in denen es aufbewahrt wird zersprengt (List). Das Terpentinölhydrat verflüchtigt sich in offenen Gefässen vollständig, in einer Retorte nur so lange als bei steigender Temperatur ein Luftstrom vorhanden ist, die geschmolzene Masse kriecht dann an den Wänden der Retorte in die Höhe (List). Das Sublimat von diesem Körper soll wie Benzoësäure aussehen (Voget. Buchner. Geiger), nach der Angabe Trommsdorf's ist es eine wollige Masse. Sein Siedepunkt liegt bei  $250^{\circ}\text{C}$ ., seine Dampfdichte ist 6,257 gefunden, die Rechnung nach der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$  verlangt 6,01. Der Dampf des Terpentinölhydrats ist entzündlich, riecht nach Harz oder altem Terpentinöl. Es löst sich in 200 Thln. (250 Thln. Voget) kaltem, und in 22 Thln. (24 Thln. Trommsdorff, 30 bis 36 Thln. Voget) kochendem Wasser. Die käuflichen Terpentinöle bilden Hydrate von verschiedener Löslichkeit (Berthelot). Bei  $10^{\circ}\text{C}$ . wird es von 7 Thln. Weingeist von 85 Proc. gelöst, von kochendem bedarf es 5 Thle. Es löst sich leicht in 8 bis 10 Thln. Aether, ebenso in Essigsäure, die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt (Boisenot und Persot). Erwärmte flüchtige und fette Oele lösen es leicht, verdünnte wässrige Alkalien nehmen es auf, concentrirte nicht (Trommsdorff). Die wässrige Lösung des Terpentinölhydrats wirkt nicht auf das polarisirte Licht (Deville. Berthelot). Erhitzt man Terpentinölhydrat mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man Tereben und Colophen. Leitet man Chlorwasserstoffgas hinein, so bildet sich zweifach-salzaures Terpentinöl (s. d. Art. Bichlorwasserstoff-Terpentinöl).

Durch Einleiten von Jodwasserstoffgas und durch Mischen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhielt List einen ölartigen jodhaltigen Körper, den er wegen seiner Zersetzbarkeit nicht reinigen konnte. Er hält ihn für der zweifach-salzsauen Verbindung correspondirend zusammengesetzt. Kalte Salpetersäure löst das Hydrat in der Kälte ohne Zersetzung, erst beim Erwärmen tritt Zersetzung ein (List). Vitriolöl löst es mit rother Farbe, es verbreitet dabei einen balsamischen Geruch (Buchner). Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser wird es in Wasser und Terpinol gespalten. Aehnlich wirken saure schwefelsaure Salze, wässrige schweflige Säure und in geringerem Grad organische Säuren, Weinsäure, Benzoësäure, Oxalsäure (List). Berthelot fand, dass das Terpentinölhydrat durch Einwirkung der Wärme allein bei einer über  $200^{\circ}\text{C}$ . liegenden Temperatur in Wasser und Terpinol gespalten wurde; Chlorcalcium, Chlorstrontium, Fluorcalcium oder Chlorammonium verändern es in derselben Weise bei  $160^{\circ}$  bis  $180^{\circ}\text{C}$ ., Chlorzink schon bei  $100^{\circ}\text{C}$ . Wasser, Chlorbarium, Chlorkalium, Chlornatrium scheinen ohne Einwirkung zu sein.

Wird wasserfreies Terpin mit Benzoylchlorür 12 Stunden auf  $100^{\circ}\text{C}$ . in einem verschlossenen Kolben erhitzt, wobei Chlorwasser-

stoff und eine krystallinische Masse sich bildet, die mit Wasser und kohlsaurem Ammoniak gewaschen ein öliges Product hinterlässt, welches ein Gemenge von verschiedenen Oelen  $C_{20}H_{16}$  zu sein scheint, die zum Theil bei  $165^{\circ}$  bis  $175^{\circ}C.$ , zum Theil erst bei über  $350^{\circ}C.$  destilliren (Oppenheim).

Werden die Dämpfe des geschmolzenen Terpentinölhydrats über Natron-Kalk geleitet, der bis  $400^{\circ}C.$  erhitzt ist, so entsteht Terpentilsäure, Sumpfgas und Wasserstoffgas (Personne<sup>1)</sup>).

Terpentinölhydrat oder isomere Körper vermögen noch zu bilden: Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl, Templinöl, Terpinol und Isoterbenten (Wiggers, Flückiger, Deville, Berthelot).

Flüssiges Terpentinölhydrat. Von Berthelot<sup>2)</sup> beobachtet. Formel:  $C_{20}H_{18}O_2$ . Berthelot erhielt diesen Körper, als er eine Mischung von Alkohol Salpetersäure und Terpentinöl, welche zur Bereitung des festen Terpentinölhydrats dienen sollte, 3 Monate lang in einem verschlossenen Gefässe stehen liess. Es bildete sich auch nach dem Aussetzen der Mischung an die Luft kein festes Hydrat; Wasser schied aus dem Gemenge das flüssige Hydrat in Gestalt eines Oels aus, das nach dem Destilliren die oben angegebene Zusammensetzung hatte. Dieses Hydrat dreht die Polarisationssebene  $42,4^{\circ}$  links. Es bildet sich auch stets neben dem festen Hydrat, denn die Mutterlauge von diesem lässt bei  $200^{\circ}$  bis  $220^{\circ}C.$  flüssige Producte übergehen, welche bei der Analyse Resultate geben, die auf ein Gemenge von festem mit flüssigem Hydrat deuten; sie lenken auch den polarisirten Lichtstrahl links. Dieses flüssige Hydrat geht bei Gegenwart von Wasser unter nicht genau ermittelten Umständen in festes über. Durch Salzsäure wird es in zweifach-saures Terpentinöl verwandelt. L.

Terpinol. Erstes Hydrat des Terpentinöls. Von Wiggers<sup>3)</sup> entdeckt, von List<sup>4)</sup> untersucht. Formel:  $C_{20}H_{17}O$ . Es enthält also die Elemente von Wasser und Terpentinöl,  $C_{20}H_{16} + HO$ . Es entsteht aus dem Terpentinölhydrat durch Einwirkung verschiedener Körper; und aus dem Bichlorwasserstoff-Terpentinöl durch Wasser oder Weingeist (s. unten).

Wiggers erhielt das Terpinol, als er concentrirte Jodwasserstoffsäure unter Erwärmen auf Terpentinölhydrat einwirken liess, und das Gemenge längere Zeit auf einer der Siedhitze nahen Temperatur erhielt. Es schied sich dann das Terpinol als flüchtiger ölartiger Körper auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus.

Zu seiner Darstellung lässt man am besten eine verdünnte Lösung einer Mineralsäure am besten Schwefelsäure auf Terpentinölhydrat in einem Destillirapparat einwirken und das Destillat wiederholt mit säurehaltigem Wasser destilliren. Das übergegangene Oel wird über Chlorcalcium getrocknet, rectificirt und das bei  $168^{\circ}C.$  übergehende aufgefangen. Es genügen äusserst geringe Mengen einer starken Säure, um grosse Mengen Terpentinölhydrat in Terpinol zu verwandeln (ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure verwandelte 11,5 Grm. vollständig) (List).

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 253; Compt. rend. T. XLIII, p. 553. —

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXXIX, p. 28. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 247. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. LXVII, S. 362.



Chlorzink, Chlorstrontium, Chlorammonium und andere Chloride, ferner organische Säuren und viele andere Körper, so wie erhöhte Temperatur, vermögen das Terpentinölhydrat in Terpinol zu verwandeln (s. d. Art. Terpentinölhydrat). Es entsteht aus zweifach-salzsauerm Terpentinöl bei anhaltendem Kochen mit Wasser und Weingeist oder auch weingeistiger Kalilauge (s. S. 598).

Das Terpinol ist farblos, stark lichtbrechend, sein specif. Gew. ist 0,852, Siedepunkt 168° C., es riecht besonders in starker Verdünnung wie Hyacinthenblumen. Saures-chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydiren es zu Essigsäure. Salzsäuregas und concentrirte wässrige Salzsäure verwandeln es in zweifach-salzsaueres Terpentinöl (List). L.

Terra catechu, syn. Catechu, (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 827).

Terra de Siena, Sienische Erde, ein bei Siena vorkommender Eisenoxyd haltender Thon, nach Rowney<sup>1)</sup>, der es als Mineral mit dem Namen Hypoxanthit bezeichnet:  $4(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Die natürliche Terra de Siena bildet bräunlich-gelbe im Innern oft hellgelbe dicke Massen von muschligem Bruch, stark an der Zunge hängend, von 3,46 specif. Gewicht, und giebt ein grünlich gelbes Pulver. Salzsäure zersetzt die Erde nicht.

Die gebrannte Terra de Siena ist braunroth als Pulver fast dunkelroth.

Dieser Thon wird gepulvert als natürliche, oder gebrannt und gepulvert als gebrannte Terra de Siena vielfach als Malerfarbe benutzt.

Terra foliata tartari, geblätterte Weinsteinerde, syn. für essigsaures Kali. Als Terra fol. tart. crystallisabilis wird das essigsaure Natron bezeichnet.

Terra japonica, syn. Catechu (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 827).

Terra lemnia, lemnische Erde, syn. Siegelerde (s. Bd. VIII, S. 885).

Terra miraculosa. Veralteter Name für Bolus.

Terra muriatica. Veralteter Name für Magnesia.

Terra nobilis, syn. Edelerde (s. d. Art. Bd. II, 3, S. 538).

Terra ponderosa, Schwererde. Aeltere Benennung für Baryt.

Terra ponderosa salita. Veralteter Name für Chlorbarium.

Terra sigillata, syn. Siegelerde (s. Bd. VII, S. 885).

Terra Umbra s. Umbra.

<sup>1)</sup> 75,8 Proc. Eisenoxyd, 9,5 Thonerde, 11,1 Kieselsäure, 13,0 Wasser, geringe Menge Kalk und Magnesia enthaltend.

**Terra vitrescibilis**, eine der drei von Becher angenommenen elementaren Erden, in vorzüglicher Menge in den kieselartigen Mineralien enthalten.

**Tesselit**, syn. **Apophyllit**.

**Tesseralkies**, syn. **Skutterudit**, Bd. VII, S. 1000.

**Teste**. Grosse Capellen zum Abtreiben von Silber<sup>\*</sup> (2. Aufl. Bd. I, S. 67).

**Testsilber**. Durch Abtreiben auf Testen erhaltenes Feinsilber das in 1000 etwa 990 bis 998 chemisch reines Silber enthält (s. Bd. VII, S. 93).

**Tetartin**, syn. **Albit** (s. unter Feldspath Bd. III, S. 43).

**Tetradymit** s. **Tellurwismuth**.

**Tetraëdrit**, **Fahlerz**, **Fahlglanz**, **Antimonfahlerz**, **Spiessglanzfahlerz**, **Kupferfahlerz**, **Kupferantimonfahlerz**, **Graugiltigerz**, **Schwarzgiltigerz**, **Schwarzerz**, **Schwarzkupfererz**, **Schwarzgilden**, lichtetes und dunkles **Fahlerz**, **tetraëdrischer Dystomglanz**, **Klinoëdrit**, **Schwatzit**, **Quecksilberfahlerz**, *Cuivre gris*, *Cuivre gris antimonifère*, *Panabase grey Copper*, *antimonial grey Copper*, *black Copper-Ore*.  $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Ausser Kupfersulfür und Antimonsulfid enthalten die zum Tetraëdrit gerechneten Fahlerze untergeordnete Mengen von anderen Schwefelmetallen (s. nebenstehende Analysen) in wechselnden Mengen, weshalb in allen zum Tetraëdrit gerechneten Fahlerzen kaum die Grenze scharf zu bezeichnen, welche diesen von anderen Fahlerzen unterscheidet.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Schwefel . . . . .	24,8	24,7	25,1	25,6	25,8	25,0	25,8	26,3	24,1	25,9	22,9
Antimon . . . . .	26,5	25,7	26,8	28,5	28,8	25,3	23,9	16,5	27,4	26,7	21,3
Kupfer . . . . .	30,4	32,4	34,3	33,1	37,9	2,2	2,9	7,2	—	—	Spur
Silber . . . . .	10,4	7,5	5,3	5,1	0,6	38,4	38,0	38,6	35,8	36,6	34,5
Eisen . . . . .	3,5	4,3	5,3	2,7	2,2	0,8	0,6	2,3	0,3	0,1	—
Zink . . . . .	3,4	3,0	3,5	5,7	2,5	1,5	0,8	4,9	1,9	7,1	2,2
Blei . . . . .	0,7	—	—	—	—	6,8	7,3	2,7	6,1	—	1,3
Quecksilber . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2,7	3,0	15,5

1. und 2. von Meiseberg bei Neudorf am Harz, nach C. Rammelsberg (Mineralch. Bd. LXXXVII). 3. Gablau in Schlesien, nach Krieg (Ebendas.). 4. Clausthal, Rosenhofer Zug, nach Schindling (v. Leonh. Jahrb. 1856, S. 335). 5. Rammelsberg bei Goslar am Harz, nach B. Kerl (Berg.- u. hüttenm. Zeitg. Bd. VII, S. 238). 6. Grube Aurora bei Dillenburg, nach H. Rose (Pogg. Annal. Bd. XV, S. 576). 7. Kapnik in Ungarn, nach H. Rose (Ebendas.). 8. Gersdorf bei Freiberg, nach H. Rose (Pogg. Annal. Bd. XV, S. 576). 9. Val di Castello in Toskana, nach Kersten (Ebendas. Bd. LV, S. 117). 10. Schmölnitz in Ungarn, nach K. v. Hauer (Jahrb. d. geolog. Reichsanst. 1852, S. 28). 11. Schwatz in Tirol, nach Weidenbusch (Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 86).

Wenn überhaupt mit dem Namen **Fahlerz** an sich ein bestimmter

Kreis von Mineralen bezeichnet werden kann, nämlich diejenigen tetraëdrisch-hemiëdrisch krystallisirenden Minerale, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel  $4RS \cdot RS_3$  bezeichnet wird, so umfasst die Species Tetraëdrit einerseits Antimon-Fahlerze, deren negatives Glied der Verbindung vorwaltend  $SbS_3$  ist, andererseits Kupfer-Antimonfahlerze, weil in dem positiven Theile der Formel  $4RS$  vorwaltend  $Cu_2S$  enthalten ist, welches isomorph mit anderen Einfach-Schwefelmetallen wie  $FeS$ ,  $ZnS$ ,  $PbS$  u. s. w. ist, so dass überhaupt der Tetraëdrit der Hauptsache nach  $4Cu_2S \cdot SbS_3$  ist und in ihm als stellvertretend verschiedene Einfach-Schwefelmetalle und  $AsS_3$  vorkommen können. Am häufigsten enthalten die Tetraëdrit genannten Kupfer-Antimonfahlerze noch Schwefeleisen, Schwefelzink und Schwefelarsenik, wovon dann auch die besonderen Reactionen abhängig sind. Die Quecksilber enthaltenden sind auch als Quecksilberfahlerz oder Schwatzit getrennt worden, doch ist dazu die Menge desselben nicht bedeutend genug. Der Tetraëdrit findet sich krystallisirt, derb und eingesprengt; die Krystalle sind vorherrschend tetraëdrisch-hemiëdrische Combinationen oder das Tetraëder für sich, untergeordnet daran das Gegentetraëder, Rhombendodekaëder, Trigondodekaëder  $\frac{2O2}{2}$ , das Gegenhemiëder desselben  $\frac{2O'2}{2}$ , das Hexaëder u. a., oder es herrscht auch in den Combinationen das Trigondodekaëder  $\frac{2O2}{2}$  vor. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar parallel den Flächen des Octaëders, zuweilen auch in Spuren parallel den Flächen des Hexaëders; der Bruch ist muschlig bis uneben. Die Farbe wechselt zwischen stahlgrau und eisenschwarz, daher die Namen Grau- und Schwarzgiltigerz, lichtetes und dunkles Fahlerz; der Strich ist schwarz, bei den zinkhaltigen röthlich. Der Tetraëdrit ist mehr oder weniger spröde, hat die Härte  $= 3,0$  bis  $4,0$  und das specif. Gewicht  $= 4,5$  bei  $5,2$ . Im Glaskolben bis zum Schmelzen erhitzt giebt er ein dunkelrothes Sublimat, im Glasrohre weisse Dämpfe und ein weisses Sublimat sowie schweflige Säure; vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht und mit Aufwallen zu einer grauen Kugel, welche für sich geprüft mit Flüssen auf Kupfer meist auch auf Eisen reagirt. Auf der Kohle bildet sich ein weisser in der Nähe der Probe durch Zinkoxyd gelblicher Beschlag, welcher mit Kobaltsolution befeuchtet und in der äusseren Flamme erhitzt grün wird. Nach den besonderen stellvertretenden Bestandtheilen ergeben sich die Reactionen auf Silber, Blei, Quecksilber und Arsen. Das Pulver ist in Salpetersäure löslich, wobei antimonige Säure und Schwefel abgeschieden werden. Kalilauge zieht in der Wärme Schwefelantimon aus, welches durch eine Säure mit orangegelber Farbe gefällt wird. K.

Tetraklasit s. Wernerit.

Tetraphylin, Perowskin wurde ein Mineral von Keiti im Kirchspiel Tammela in Finnland genannt, welches nach den Analysen von N. Nordenskjöld und Berzelius<sup>1)</sup> eine Abänderung des Triphylin zu sein scheint. Das frische Mineral ist gelb und wird an der Oberfläche bald schwarz. K.

<sup>1)</sup> Dessen Jahresber. 1835, S. 214.



Tetrathionsäure s. unter Schwefelsäure, Bd. VII, S. 629.

Tetren, syn. Butylen (s. Bd. II, 2, S. 586).

Tetryl, syn. Butyl (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 577).

Tetrylamin, Tetrylammoniak, syn. Butylamin (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 583).

Tetrylen, syn. Butylen (s. Bd. II, 2, S. 586).

Teucrium. Das Kraut verschiedener hierher gehörenden Pflanzen ist früher officinell gewesen und zeichnet sich durch einen bitteren Geschmack aus. *T. Chamaedrys* L. enthält, nach Fleurot<sup>1)</sup>, einen solchen harzigen Bitterstoff. *T. Marum* enthält, nach Bley<sup>2)</sup>, namentlich Pflanzenschleim, etwas ätherisches Oel und Bitterstoff. *T. Polium* soll in Griechenland gegen Schlangenbiss angewandt werden (Landerer<sup>3)</sup>). *T. Scordium* L. soll einen Bitterstoff enthalten, den Winckler<sup>4)</sup> als weisses Pulver erhielt, das sich wenig in Wasser besser in Aether, am leichtesten in Alkohol löst.

Teufelsdreck, syn. *Asa foetida* (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 336).

Teutlose nennt Michaëlis<sup>5)</sup> eine nach ihm der Glucose ähnliche Zuckerart, welche sich wie er meint unter gewissen Umständen in dem Rübensafte finden soll. Michaëlis nimmt nämlich an, dass der aus dem Rohrzucker der Rüben besonders bei saurer Beschaffenheit entstehende Zucker, der zum Theil optisch indifferent ist zum Theil aber auch links polarisirt, verschieden sei von Fruchtzucker; er nennt die beiden aus Rübenzucker entstehenden optisch unter einander verschiedenen Zuckerarten wegen ihres Vorkommens (*τευτλον*, die Zuckerrübe) Teutlose. Die Gegenwart solcher optisch vom Rohrzucker verschiedenen Zuckerarten, mag es nun Glucose oder eine eigenthümliche Zuckerart Teutlose sein, erklärt den Umstand, dass solcher roher Rübensaft weniger stark polarisirt, als wenn er geschieden ist besonders mit Zusatz von Chlorcalcium (s. unter Traubenzucker, Anhang, Leonlose). Fe.

Texalith, syn. Brucit.

Texasit, Nickelsmaragd, Emerald-Nickel;  $3\text{NiO} \cdot \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  oder  $2(\text{NiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + \text{NiO} \cdot \text{CO}_2$  nach den Analysen von B. Silliman<sup>6)</sup>, Smith und G. J. Brush<sup>7)</sup> von Texas in Pensylvanien, woselbst es, auf Chromeisenerz vorkommend, dünne, zum Theil nierenförmige unkrystallinische Ueberzüge von smaragdgrüner Farbe bildet. Es ist glasartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend bis durchsichtig, sehr spröde und zerbrechlich, hat die Härte = 3,0 bis 3,5, und das specif. Gewicht = 2,57 bis 2,7. Im Glaskolben erhitzt giebt

<sup>1)</sup> Journ. de chim. et de méd. 1829, T. V, p. 436. — <sup>2)</sup> Trommsd. N. Journ. Bd. XIV, 2, S. 83. — <sup>3)</sup> Buchn. Repert. Bd. XCII, S. 246. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. XXXVIII, S. 252. — <sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 397. — <sup>6)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. VI, p. 248; T. XI, p. 407; Pogg. Annal. Bd. LXXIII, S. 154. — <sup>7)</sup> Ebend. Bd. XVI, S. 52.

es Wasser und schwärzt sich, vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, in Säuren leicht und mit Brausen auflöslich. Anfangs wurde es als Nickeloxhydrodrat beschrieben. K.

Thalcethon nennt Zeise<sup>1)</sup> ein nur unvollständig untersuchtes Product, welches neben mehreren anderen bei der Einwirkung von Ammoniak und Schwefel auf Aceton entsteht; es wird erhalten durch Ausziehen der mit Oxalsäure neutralisirten Flüssigkeit mit Aether, Abdampfen des Aethers und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist; es ist eine braungelbe firnissartige Masse, unzweifelhaft ein Gemenge. K.

Thalia. Owen glaubte in einem Thalit<sup>2)</sup> von ihm genannten seifensteinartigem Mineral vom Lake-Superior in Nord-Amerika eine eigenthümliche Erde gefunden zu haben, die er Thalia nannte. Diese Erde sollte mit Salzsäure eine erbsengrüne Lösung und ein blassgrünes oder hellgrünlich gelbes Salz geben; das salpetersaure Salz sei farblos, die übrigen Salze grün oder gelb. Die reine Erde sei etwas gelblich, die magnesiahaltende fleischfarben. Der durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung erhaltene Niederschlag sei in Chlorammonium wenig löslich; die neutrale Lösung soll durch oxalsaures Salz, nicht durch freie Oxalsäure gefällt werden.

Nach Smith<sup>3)</sup> und nach Genth<sup>4)</sup> ist die Thalia unreine Magnesia, Kalk, vielleicht auch noch Kieselsäure haltend. Fe.

Thalit wurde von D. Owen<sup>5)</sup> ein in den Mandelsteintrappen am nördlichen Ufer des oberen Sees in Nord-Amerika vorkommendes Mineral genannt, worin er eine neue Thalia genannte Erde vermuthete, nach den Untersuchungen aber von L. Smith und G. J. Brush<sup>6)</sup>, L. Reakirt und P. Keyser<sup>7)</sup> ist es eine Abänderung des Saponit und die Erde Thalia nur durch Kalk verunreinigte Magnesia. K.

Thalium wäre das in Thalia enthaltene Metall.

Thalleiochin, syn. Dalleiochin (s. unter Chinin. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1019).

Thallit, syn. Epidot.

Thallium. Ein (1861) von Crookes<sup>8)</sup> entdecktes und besonders von Lamy<sup>9)</sup> (1862) näher untersuchtes und beschriebenes Element, dessen Name Crookes wählte (von *θαλλος*), weil es im Spectrum eine eigenthümliche sehr lebhaft grüne Linie zeigte. Die Aequivalenzahl ist, nach Lamy und Kuhlmann<sup>10)</sup>, = 204; Zeichen Tl<sup>11)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 371; Berz. Jahresber. Bd. XXIV, S. 633. — <sup>2)</sup> Sillim. Americ. Journ. [2.] Vol. XIII, p. 420; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 377. — <sup>3)</sup> Sillim. Americ. Journ. [2.] Vol. XVI, p. 95; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 252. — <sup>4)</sup> Idem Vol. XVII, p. 130; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 378. — <sup>5)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XIII, S. 420. — <sup>6)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XVI, p. 368. — <sup>7)</sup> Ebendas. T. XVII, p. 131. — <sup>8)</sup> Chem. News. 1861, March.; T. VI, p. 1, Nr. 135 (July 1862); Sillim. Americ. Journ. [2.] Vol. XXXII, p. 411. — <sup>9)</sup> Compt. rend. T. LIV, p. 1255; T. LV, p. 607 u. 836; Repert. de chim. par. 1862 p. 408; La France 22. Oct. 1862; Dingl. polyt.-Journ. Bd. CLXV, S. 284; Chem. Centralbl. 1863, S. 71. Vergl. auch Dumas: Compt. rend. T. LV, p. 866. — <sup>10)</sup> Compt. rend. T. LV, p. 607; Erlenmeyer Zeitschr. 1862, S. 690. — <sup>11)</sup> Da Ta das Zeichen für Tantal, Th für Thorium ist, so muss dieses Element mit Tl bezeichnet werden.

Crookes hielt das Thallium zuerst für ein Metalloid, welches sich dem Schwefel anschliesst, später sah er es als ein Metall an; Lamy zeigte, dass es ein dem Blei sehr nahestehendes Metall sei; in vieler Beziehung schliesst es sich aber auch den Alkalimetallen an (Dumas). Das Thallium kommt vor in manchem Schwefel und in Schwefelkiesen, so im Schwefel von Lipari (Crookes); in den Schwefelkiesen von Theux Namour und Philippeville in Belgien, in denen von Nantes, von Bolivia und wahrscheinlich mehreren anderen (Lamy). Das reine Thallium wird auf verschiedene Weise dargestellt. Es findet sich hauptsächlich in dem Schlamm der Bleikammern <sup>1)</sup>, wo solche Kiese zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden und kann leicht aus diesem auch Selen und Tellur haltenden Schlamm dargestellt werden.

Lamy wäscht den Schlamm der Kammern mit kochendem Wasser, fällt die Lösung mit Salzsäure; der Niederschlag welcher Thalliumchlorür enthält wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Silber Blei und Quecksilber abzuscheiden; aus dem Filtrat wird durch Abdampfen und Krystallisiren dann reines Thalliumsalz erhalten, welches nun mit Zink behandelt oder durch Elektrolyse oder Glühen mit Kohle reducirt wird.

Crookes verwendet den rohen aus spanischen Pyriten erhaltenen Schwefel; er behandelt ihn mit Königswasser, filtrirt die Lösung und sättigt sie nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird erwärmt, aber nicht zu weit verdampft, nöthigenfalls nochmals filtrirt und dann mit kohlensaurem Natron übersättigt und mit überschüssigem Cyankalium versetzt, wobei alles Thallium gelöst bleibt; aus dieser Lösung wird es durch Schwefelwasserstoff gefällt; der Niederschlag enthält nun Thallium möglicherweise auch Kadmium und Quecksilber; man erhitzt ihn daher zuerst mit verdünnter Schwefelsäure welche Kadmium löst, und den Rückstand dann mit verdünnter Salpetersäure welche Thallium löst; durch Behandeln der Lösung mit Zink, oder durch Einleiten eines galvanischen Stromes fällt Thallium als braunes Pulver nieder, welches dann in einer Atmosphäre von Wasserstoff zusammengeschmolzen wird (Crookes).

Aus den reinen Thalliumverbindungen lässt sich das Metall leicht rein abscheiden, so aus der Chlorverbindung oder den Salzen auf elektrolytischem Wege; aus den Salzen auf trockenem Wege durch Glühen mit Kohle, oder auf nassem Wege durch Fälln mittelst Zink, sowie aus der Chlorverbindung durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium. Das durch Fälln mit Zink besonders aus der Lösung in Schwefelsäure erhaltene Thallium bildet oft glänzende Blättchen.

Das reine Thallium ist metallisch glänzend weiss mit bläulichem Stich ähnlich dem Aluminium (nicht so bläulich wie Blei); es ist

<sup>1)</sup> Nach einer Mittheilung von Kuhlmann (Compt. rend. T. LVI, p. 171) fand Böttger in dem Schlamm verschiedener Schwefelsäurefabriken, von Zwickau, Aussig, Nürnberg u. a. kein Thallium, und nur äusserst geringe Spuren in einer Fabrik bei Aachen, bei Goslar u. a. Kuhlmann giebt nun an, dass er die durch Verbrennen von Schwefelkies erhaltene wasserhaltende schwellige Säure zuerst durch eine Kammer gehen lässt, wo die Gase weder mit Wasserdämpfen noch mit Salpetersäure oder Schwefelsäure in Berührung kommen; hier scheiden sich die leichter condensirbaren Unreinigkeiten, und darunter Arsen und Selen, Thallium, Quecksilber u. a. m.; manche Theile des Niederschlags aus dieser Kammer enthielten bis zu  $\frac{1}{2}$  Procent Thallium.



weich, nimmt vom Nagel Eindruck an, lässt sich schneiden und färbt auf Papier ab einen gelblichen Strich gebend. In geschmolzenen Stangen gebogen zeigt das Thallium ein ähnliches Knirschen wie Zinn. Es ist hämmerbar, und lässt sich zu Draht von geringer Festigkeit ausziehen, von 11,86 specif. Gewicht; es schmilzt bei 290°C. und verflüchtigt sich bei Rothglühhitze in geringer Menge, nach Lamy in bedeutender Menge erst bei Weissglühhitze. Seine specif. Wärme ist 0,032; es ist diamagnetisch. Das Thallium gehört daher zu den Metallen, welche Wärme und Elektrizität schlecht leiten.

Das Thallium verliert schnell an der Luft seinen metallischen Glanz durch Oxydation; die dünne Oxydschicht verhindert wie bei Blei und Zink die weitere Oxydation des Metalls. Wird Thallium einige Zeit auf 100° C. erwärmt und dann in Wasser gebracht, so zeigt sich die Oberfläche nun moirirt. In Sauerstoffgas erhitzt verbrennt es. Vor dem Löthrohr erhitzt oxydirt es sich unter Verbreitung von Rauch, der geruchlos ist oder nur wie Russ riecht. Es zerlegt nicht das Wasser auch nicht bei Siedhitze; Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es leicht auf besonders in der Wärme; Salzsäure löst es selbst beim Kochen damit nur langsam. (Nach Crookes löst Salzsäure es leicht.) Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam auf Thallium, über 200° C. findet eine lebhafte Reaction statt, bei welcher das Metall glühend wird, indem sich ein flüssiges Chlorid bildet, das beim Erkalten erstarrt.

Auch Brom, Jod, Schwefel und Phosphor lassen sich direct mit Thallium verbinden.

Das Metall oxydirt sich rasch in der Wärme und lässt sich unverändert nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre schmelzen. *Fe.*

**Thalliumbromid.** Es ist bis jetzt nur das Bromür  $\text{TlBr}$  dargestellt; es ist dem Bleibromür ähnlich.

**Thalliumchloride.** Diese Verbindungen bilden sich durch Behandeln von metallischem Thallium mit Chlor, sowie beim Behandeln der Oxyde mit Salzsäure. Nach Lamy giebt es wenigstens drei verschiedene Chloride.

**Thalliumchlorid,  $\text{TlCl}$ ,** dem basischen Oxyd entsprechend, ist das beständige der Chloride; es wird durch Fällen von Thalliumoxydsalzen mit Salzsäure erhalten. Es ist weiss, zeigt sich im Ansehen wie in anderen Beziehungen dem Chlorsilber ähnlich; es ist wenig löslich in kaltem etwas mehr in kochendem Wasser; es krystallisirt aus dieser Lösung in Nadeln; es ist schmelzbar, nach dem Erkalten biegsam und durchscheinend, von 7,02 specif. Gewicht. Nach Kuhlmann bildet es mit Platinchlorid eine Verbindung,  $\text{TlCl} \cdot \text{PtCl}_2$ , welche in Wasser noch weniger löslich ist als Kalium-Platinchlorid.

**Thalliumsesquichlorid,  $\text{Tl}_2\text{Cl}_3$ .** Bildet sich beim Erhitzen von Thallium in trockenem Chlorgas. Es bildet ein gelbliches Pulver oder hexagonale Krystallblättchen; es löst sich bei 100° C. in 20 bis 25 Thln. schwach angesäuertem Wasser; es schmilzt über 400° C. zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten gelblichbraun ist, und ein specif. Gewicht von 5,90 hat. Dieses Chlorid ist flüchtig. Aus seiner wässerigen Lösung fallen reine und kohlen saure Alkalien braunes Peroxydhydrat, während gleichzeitig sich Thalliumoxydhydrat bildet, welches gelöst bleibt ( $2\text{Tl}_2\text{Cl}_3 + 6\text{KO} = \text{TlO}_3 + 3\text{TlO} + 6\text{KCl}$ ).

Das Thalliumchlorid und das Sesquichlorid absorbiren noch 1 bis 1,5 Proc. Chlor, indem sich ein etwas höheres Perchlorid, vielleicht ein Bichlorid bildet; diese Verbindung scheint wenig beständig zu sein und hat nicht rein dargestellt werden können. *Fe.*

**Thalliumcyanid.** Nach Crookes wird durch Fällen von Thalliumoxydsalz mit Cyankalium weisses Thalliumcyanür erhalten, das sich in überschüssigem Cyankalium leicht löst; nach Kuhlmann ist es auch in Wasser und in Alkohol etwas löslich.

**Thalliumferrocyanür** wird durch doppelte Zersetzung von gelöstem kohlelsauren Thalliumoxyd mit Ferrocyankalium aus concentrirten neutralen Lösungen erhalten; es ist ein krystallinischer gefärbter (nach Crookes weisser) Niederschlag, der sich in überschüssigem Ferrocyankalium löst (Kuhlmann).

**Thalliumjodür.** Durch Erhitzen von Thallium mit Jod oder durch Fällen von Thalliumoxydsalz mit Jodkalium wird das Jodür als ein gelblichrothes Pulver erhalten, welches sich leicht in Jodkalium zu einer farblosen Flüssigkeit löst (Crookes).

**Thalliumoxyde.** Das Metall oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, rascher beim Erhitzen; es löst sich unter Oxydation in Säuren, auch in verdünnten. Es giebt, nach Crookes, drei Thalliumoxyde, erstens ein Suboxyd, zweitens ein basisches Oxyd, und drittens ein höheres Oxyd welches sich wie eine Säure verhält; Lamy giebt an zwei Oxyde erhalten zu haben, basisches Protoxyd  $TlO$ , und ein Hyperoxyd  $TlO_3$ .

**Thalliumoxyd.** Nach Lamy  $TlO$ ; nach ihm fällt man das schwefelsaure Salz mit Barytwasser, und dampft das farblose Filtrat im Vacuum ab; es scheiden sich zuerst gelbe Krystalle von Thalliumoxydhydrat ab, welche beim Eintrocknen unter Verlust von Wasser schwarz werden. Dieses Oxyd schmeckt und riecht wie Kali; es löst sich in Wasser, die Lösung ist ätzend, reagirt alkalisch, und absorbirt schnell Kohlensäure. Das Thalliumoxyd schmilzt über  $300^\circ C.$  zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Erstarren gelb und durchsichtig wird. Das geschmolzene Oxyd löst sich schwieriger in Wasser als das Hydrat. Nach Crookes ist das Thalliumoxyd etwas flüchtig. In Wasserstoffgas erhitzt wird es zu Metall reducirt.

Trockenes Thalliumoxyd löst sich in der Wärme in absolutem Alkohol unter Verbindung damit zu Thallium-Aethyloxyd, *alcool thallique*, einem öartigen stark das Licht brechenden Körper von kaustischem Geschmack und 3,50 specif. Gewicht. Dieser Körper löst sich nur wenig in kaltem Alkohol, Wasser zersetzt ihn unter Abscheidung von Thalliumoxydhydrat.

Das Thalliumoxyd neutralisirt die Säure vollständig Thalliumoxydsalze (s. d. Art.) bildend.

**Thalliumperoxyd,** schwarzes Thalliumperoxyd von Lamy:  $TlO_3$ , bildet sich beim Erhitzen von Thallium in Sauerstoffgas so lange dieses noch aufgenommen wird; es ist ein violettschwarzes indifferentes Oxyd, unlöslich in Wasser; es schmilzt erst bei heller Rothglühhitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas; es bildet mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sehr wenig beständige Verbin-

dungen, welche sich mit Wasser versetzt unter Entwicklung von Sauerstoff (oder Chlor) zersetzen.

Das Hydrat des Thalliumperoxyds ist braunes Thalliumoxyd,  $\text{HO} \cdot \text{TlO}_3$ ; es wird durch Zersetzen einer verdünnten Lösung von Thalliumsquesquichlorid mit Alkalien erhalten (wobei Thalliumoxyd in Lösung bleibt). Der braune Niederschlag ist unlöslich in Wasser; er verliert beim stärkeren Erhitzen sein Wasser, ohne wesentlich seine Farbe zu verändern; er verbindet sich auch mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure; diese salzartigen Verbindungen sind hygroskopisch, löslich in Wasser und leicht zersetzbar.

Thalliumsäure nennt Crookes ein höheres Oxyd, welches er erhält durch Erhitzen von salpetersaurem Thalliumoxyd auf  $100^\circ\text{C}$ . so lange noch Salpetersäure entweicht, oder durch Behandeln von Thalliumoxydsalz mit übermangansaurem Kali. Dieses Oxyd ist in Wasser löslich und lässt sich daraus krystallisirt erhalten; mit den Alkalien soll es lösliche Salze bilden. *Fe.*

**Thalliumoxydsalze.** Das basische Thalliumoxyd,  $\text{TlO}$ , bildet mit den Säuren neutrale Salze, diese sind zum Theil krystallisirbar und löslich in Wasser. Diese Lösungen werden nicht durch reine oder kohlensaure Alkalien gefällt; in verdünnter saurer Lösung auch nicht durch gelbes oder rothes Blutlaugensalz. Chlorwasserstoff und gelöste Chlormetalle fällen sie weiss, der Niederschlag sieht dem Chlorsilber ähnlich, ist aber in Ammoniak nur wenig löslich, löst sich schwer aber vollständig in hinreichendem Wasser. Mit Platinchlorid bildet sich ein gelbes sehr schwer lösliches Doppelsalz ( $\text{TlCl} \cdot \text{PtCl}_2$ ). Jodkalium fällt gelbes in überschüssigem Jodkalium lösliches Jodthallium. Chromsaures Kali fällt gelbes in überschüssigem Alkali nur wenig lösliches Salz. Schwefelwasserstoff fällt die neutralen Lösungen nur unvollständig, die sauren Lösungen von Thallium werden dadurch nicht verändert; alkalische Lösungen geben aber damit einen voluminösen schwarzen sich leicht absetzenden Niederschlag, der sich in Schwefelammonium nicht löst. Zink fällt das Metall aus den Salzlösungen in glänzenden Krystallblättchen. Zinn und Eisen verändern die Lösungen nicht. Die Thalliumverbindungen färben die Gasflamme sehr intensiv grün, und geben im Spectrum eine charakteristische grüne Linie, welche letztere, nach Lamy, noch bemerkbar ist, wenn nur  $\frac{1}{50000}$  Milligramm. Thallium vorhanden ist.

Die Thalliumoxydsalze sind besonders von Lamy, die mit organischen Säuren von Kuhlmann untersucht. Diese letzteren sind den entsprechenden Kali- und Natronsalzen sehr ähnlich. Die Thalliumsalze sind meistens farblos und krystallisirbar, viele sind in Wasser löslich, aber meistens unlöslich in Alkohol und Aether. Wir wollen hier die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung anführen.

Aepfelsaures Thalliumoxyd krystallisirt leicht, es ist zerfliesslich, schmilzt unter  $100^\circ\text{C}$ .

Ameisensaures Thalliumoxyd,  $\text{TlO} \cdot \text{C}_2\text{HO}_3$ , ist schwer löslich.

Benzoësaures Thalliumoxyd ist krystallisirbar.

Chromsaures Thalliumoxyd ist ein gelbes Salz, wenig löslich in Wasser und auch in alkalischen Flüssigkeiten, leichter in Säuren.

Citronensaures Thalliumoxyd,  $3\text{TlO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$ , ist sehr



zerfliesslich, krystallisirt schwierig in seidenglänzenden Büscheln, ein wenig löslich in Alkohol.

Cyansaures Thalliumoxyd,  $\text{TlO} \cdot \text{CyO}$ , bildet kleine glänzende Schuppen, ist löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol.

Essigsaures Thalliumoxyd ist krystallisirbar, zerfliesslich; es krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in seidenglänzenden Warzen.

Das harnsaure Salz ist unlöslich.

Kohlensaures Thalliumoxyd bildet sich, nach Crookes, durch Fällen des Chlorids mit kohlensaurem Alkali; nach Kuhlmann durch Fällen von schwefelsaurem Thallium mit Barytwasser, Behandeln des Filtrats mit Kohlensäure und Abdampfen der Lösung; nach Lamy wird es durch Sättigen der Base mit Kohlensäure erhalten. Das Carbonat bildet schmutzig gelbe leicht zerbrechliche abgeplattete Nadeln, sie schmelzen zu einer grauen Masse von 7,06 specif. Gewicht, 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ \text{C}$ . 5,23 Thle. Salz, bei  $100^\circ \text{C}$ . = 22,4 Thle. Salz auf. Es löst sich leicht in überschüssigem Cyankalium.

Oxalsaures Thalliumoxyd,  $2\text{TlO} \cdot \text{C}_4\text{O}_6$ , ist krystallisirbar, ziemlich löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und Aether. Das saure Salz,  $\text{TlO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_4\text{O}_6$ , bildet glimmerartige Blättchen, die in der Wärme verwittern, und in Wasser weniger löslich sind als das neutrale Salz.

Phosphorsaures Thalliumoxyd ist weiss, schwer löslich in Wasser, das Salz kann daher durch Fällen nur aus concentrirten Lösungen erhalten werden; die verdünnten Lösungen geben beim Abdampfen krystallinisches Salz. Das Phosphat ist wenig löslich in Essigsäure, leichter in Mineralsäuren.

Salpetersaures Thalliumoxyd,  $\text{TlO} \cdot \text{NO}_5$ , krystallisirt in schön mattweissen nadelförmigen Krystallbüscheln, und schmilzt beim Erhitzen zu einer glasartigen durchsichtigen Masse von 5,8 specif. Gewicht; 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ \text{C}$ . 9,75 Thle. Salz, und bei Siedhitze von  $107^\circ \text{C}$ . = 580 Thle. Salz. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol (Lamy). Die wässerige Lösung giebt beim Abdampfen, nach Crookes, ein basisches unlösliches weisses oder gelbliches Nitrat, während die Lösung dann freie Säure enthält. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf  $100^\circ \text{C}$ . soll sich Thalliumsäure (s. S. 617) bilden.

Schwefelsaures Thalliumoxyd,  $\text{TlO} \cdot \text{SO}_3$ . Dieses Salz krystallisirt in graden rhomboidischen Prismen. Die Krystalle verknistern beim Erhitzen, sie schmelzen nahe der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einer beim Erkalten glasartigen Masse von 6,77 specif. Gewicht. Das Salz löst sich etwas schwerer als das Carbonat.

Das Sulfat giebt mit schwefelsaurer Thonerde ein in farblosen glänzenden Oktaëdern krystallisirendes dem Alaun ähnliches Doppelsalz. Die Winkel der Krystalle sind nach Pasteur genau die gleichen wie bei Kali-Alaun.

Das traubensaure Salz ist krystallisirbar, sehr löslich in Wasser.

Weinsaures Thalliumoxyd. Das neutrale weinsaure Salz ist wasserfrei, zerfliesslich, schwierig krystallisirbar. Aus seiner Lösung in Wasser scheidet sich auf Zusatz von Weinsäure saures Salz als krystallinischer Niederschlag ab. Beim Erhitzen des sauren weinsauren Thalliums mit Antimonoxyd bildet sich weinsaures Antimon-Thalliumoxyd (Brechweinstein), das in Nadeln krystallisirt. Fe.

Thalliumsulfocyanür,  $\text{TCyS}_2$ , wird durch Fällen von kohlelsaurem Thalliumoxyd mit Rhodankalium in concentrirten Lösungen erhalten (Kuhlmann).

Thalliumsulfuret. Diese Verbindung bildet sich durch Fällen von Thalliumoxydsalzen in alkalischer Lösung mittelst Schwefelammonium. Der Niederschlag ist ein dichtes braunes (nach Lamy schwarzes) Pulver; es ist weniger schmelzbar und flüchtig als reiner Schwefel, lässt sich jedoch von demselben nicht durch Sublimation trennen. Das Schwefelthallium ist unlöslich in Wasser wie in überschüssigem Schwefelammonium, so wie in Cyankalium oder Ammoniak; es löst sich schwierig in Salzsäure oder Schwefelsäure, aber leicht in Salpetersäure (Crookes). Es oxydirt sich an der Luft farbloses Sulfat bildend. Fe.

Thallochlor, Flechtengrün, nennen Knop und Schnedermann den nach ihnen von dem gewöhnlichen Chlorophyll verschiedenen grünen Farbstoff der Flechten, er ist in allen jüngern und vegetativen Theilen der *Cetraria islandica* enthalten, die kugeligen Keimzellen füllend. Durch Ausziehen der Flechte mit starkem Alkohol und Zusetzen von Wasser scheidet sich durch Thallochlor grün gefärbte Cetrarsäure ab, aus welcher Aether den Farbstoff auflöst, leichter wenn man etwas Rosmarinöl<sup>1)</sup> oder Camphor zusetzt (s. Flechtengrün Bd. III, S. 144).

Tharandit, syn. Bitterkalk.

Thau, *rosée, dew*, ist atmosphärisches Wasser, welches sich, indem die wärmere Luft mit kälteren Körpern in Berührung kommt, auf diesen, entsprechend der hierdurch bewirkten Luftabkühlung, in Tropfen verdichtet.

Die Ursache des Kälterwerdens des Bodens und der auf ihm befindlichen Körper ist die nächtliche Ausstrahlung. Sobald der Einfluss der Sonnenwärme aufgehört hat, fangen die Körper an Wärme auszustrahlen; die verschiedenen Körper verhalten sich jedoch bezüglich ihrer Ausstrahlung verschieden. Es ist selbstverständlich, giebt ein Körper dauernd Wärme ab so kann seine Temperatur nur dann gleich bleiben, wenn er die abgegebene Wärme fortwährend von einer andern Quelle wieder zugeführt erhält; ist dieses nicht der Fall, sondern verliert der Körper beständig mehr Wärme als er bekommt, so muss er fortwährend kälter werden.

Auf die Wärmeausstrahlung selbst hat die Lufttemperatur keinen Einfluss, sie ist, wie die Versuche von Pouillet ergaben, fast gleich stark bei hoher und niederer Temperatur<sup>2)</sup>.

Die Ursache des Thauens ist daher die Erkältung der Körper und die Ursache dieser Erkältung die nächtliche Ausstrahlung. Alles was diese hemmt, wird auch die Erkältung der Körper und den Absatz des Thaues hindern und umgekehrt.

Die ausgedehnten Untersuchungen von Wells<sup>3)</sup> waren es, welche

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I.V, S. 147 u. 154. — <sup>2)</sup> Vgl. den Art. „Wärme“.

<sup>3)</sup> An essay on dew and several appearances connected with it, by Will. Charl. Wells, 1815, London; Deutsche Ausgabe von J. C. Horner, 1821, Zürich; — Gehler's physikalisches Wörterbuch, neue Bearbeitung, Art. „Thau“.

zur richtigen Erklärung der Erscheinung des Thauens führten. Seine Theorie der Thaubildung ist allseitig anerkannt und Melloni<sup>1)</sup> hat sie neuerdings durch seine Versuche vollkommen bestätigt.

Die Hauptresultate der Wells'schen Untersuchungen sind etwa folgende: Die wesentlichsten Bedingungen der Thaubildung sind heitere windstille Nächte; die Thaumenge ist der Ruhe der Atmosphäre und der Reinheit des Himmels unter sonst gleichen Umständen proportional. Je heiterer die Nacht, je weniger die Atmosphäre in Bewegung ist und je heisser der vorhergehende Tag war, desto reichlicher fällt der Thau. Absolute Windstille ist zwar keine nothwendige Bedingung des Thauens, allein der Wind erneuert die mit den sich abkühlenden Gegenständen in Berührung befindliche Luftschicht fortwährend, verhindert so die gehörige Erkaltung und befördert die Verdampfung. — Die Bildung des Thaues fängt kurz vor Sonnenuntergang an und dauert die ganze Nacht hindurch; sie ist gegen das Ende der Nacht reichlicher als am Anfange derselben — Unter sonst gleichen Umständen bildet sich der Thau am stärksten bei feuchter Luft oder wenn es vorher geregnet hat; ferner im Frühlinge und noch mehr im Herbste. — Die Bethaubbarkeit der verschiedenen Körper ist je nach ihrem Wärmeausstrahlungsvermögen verschieden; immer müssen die Körper, sollen sie bethanen, kälter sein als die sie umgebende Luft.

Auf die durch seine Untersuchungen gefundenen Thatsachen gestützt stellte Wells seine Theorie der Thaubildung auf. Die festen Körper werden am Tage durch die Sonnenstrahlen stärker erwärmt als die sie umgebende Luft. Am Abend beim Aufhören dieser Wärmequelle strahlen die erwärmten Körper bei klarem Himmel wieder Wärme in den Weltraum aus und nehmen — obgleich die Abkühlung der Atmosphäre mit stattfindet, so ist dieselbe doch als einem gasförmigen Körper eine geringere — hierbei eine niedere Temperatur an als die sie umgebende Luft. Ist die Abkühlung der festen Körper so weit vorgeschritten und die der Luft auch schon in dem Maasse, dass ihr Thaupunkt beinahe erreicht ist, so schlägt sich ein Theil des gasförmig in ihr enthaltenen Wassers auf die kälteren Gegenstände nieder. — Von der verschiedenen Erkaltungsfähigkeit der Körper hängt unter sonst gleichen Bedingungen die Thauhöhe ab. Die Erkaltungsfähigkeit ist bei lockeren festen Körpern am bedeutendsten; sie ist nicht so stark bei pulverförmigen und noch schwächer bei festen Körpern von wenigstens 25 Quadratzoll Oberfläche; am schwächsten ist sie jedoch bei Metallstücken; diese bleiben in vielen Fällen ganz unbethaut.

Die Melloni'schen Versuche<sup>2)</sup> haben die Theorie der Thaubildung zum Abschlusse gebracht. Die Wells'sche Theorie wurde hierdurch nicht allein in allem Wesentlichen bestätigt, sondern auch noch weiter ausgeführt. In letzterer Beziehung fand Melloni zwischen der Temperatur der ausstrahlenden Körper und derjenigen der umgebenden Luft nie grössere Unterschiede als 1 bis 2° C., während Wells und Wilson — als Folge des Anbringens ihrer Thermometer in grösserer Entfernung vom Boden — solche von 7 bis 8° C. gefunden hatten<sup>3)</sup>. Um

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et phys. [3] Bd. XXI, p. 145 u. XXII, p. 129, 467.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et phys. [3] T. XXI, p. 145, T. XXII, p. 129, 467; Pogg. Annal. Bd. LXXI S. 416 u. Bd. LXXIII, S. 467; Liebig u. Kopp Jahresber. 1847 u. 1848, S. 96. — <sup>3)</sup> Auch Boussingault fand bei Messungen in verschiedener



nun die Verdichtung des Wasserdampfes und den reichlichen Thauabsatz bei der so geringen Differenz von  $2^{\circ}$  zu erklären, hebt Melloni vorerst hervor, indem er sich auf die Versuche von Pouillet ferner auf die von Parry und Scoresby stützt, dass der Unterschied in der Temperatur zwischen dem ausstrahlenden Körper und der umgebenden Luft von der Temperatur der Luft unabhängig sei. Dann führt er seine eigenen Versuche an. Diese waren angestellt mit Thermometern, deren Gefässe mit Baumwolle und Wolle, das eine Mal dicht das andere Mal locker umwickelt waren. Es zeigte sich aber bei diesen Versuchen, dass die der Ausstrahlung ausgesetzten Thermometer welche die lockere Hülle trugen immer die grösste Temperaturerniedrigung anzeigten. Der Grund dieser Erscheinung ist, dass die zwischen den Fasern beharrende und abgekühlte Luftschicht eine weitere Abkühlung des Thermometers begünstigt. In gleicher Weise verhält sich die in der Nähe der Erdoberfläche zwischen der dichteren Vegetation befindliche Luftschicht, und der Thauabsatz erklärt sich hieraus auf das Einfachste trotz der geringen Temperaturdifferenz zwischen den ausstrahlenden Gewächsen und der Luft. — Melloni unterscheidet drei horizontale Schichten in der die Gewächse umgebenden Luft. Die am stärksten ausstrahlenden Pflanzentheile stehen mit der obersten Luftschicht in Berührung, kühlen diese ab und verursachen so ihr Herabsinken; sie kommt nun in die mittlere Region, hier ist die Vegetation dichter und der Ausstrahlung ebenfalls unterworfen; die Luft wird also hier noch mehr abgekühlt und der Thaupunkt tritt ein. Die Luft sinkt dann weiter herab auf den Boden und zwischen die Pflanzentheile, welche gänzlich im Schutze der oberen stehen; sie erwärmt sich hier wieder und strömt mit der aufgenommenen Bodenfeuchtigkeit nach Oben, um von da denselben Weg auf's Neue zurückzulegen. Von diesem Kreislaufe hängt die Thaubildung hauptsächlich ab. Es erklärt sich aber auch hieraus, warum Luftzug der Bethauung hinderlich, warum bei trockner Luft es nur in der Nähe des feuchten Bodens und stehenden Wassers thaut, warum die höheren Bäume, welche dem Luftzug mehr ausgesetzt und von weniger feuchter Luft umgeben sind, sich auch weniger bethauen, u. s. f.

Hier ist noch eine Angabe von W. Knop und Wolf<sup>1)</sup> zu erwähnen. Sie sammelten am 1. Juni 1861 Thau von jungem Grase auf (s. später). Die Wiese befand sich nahe an der Elster und die Luft zeigte eine Temperatur von  $+3^{\circ}\text{C}$ . Das Wasser, welches sie beim Schöpfen des Thaues erhielten, hatte eine Temperatur von  $0^{\circ}$  und war mit Eisstücken und kleinen Reifmassen untermischt; auf der unteren Fläche des Bodens der Glasschale, womit der Thau gesammelt wurde, bildete sich wiederholt eine dünne Eisschicht von neu angefrorenem Thau. Es musste also in dem geschlossenen Rasen die Temperatur viel niedriger sein, als in der darüber befindlichen Luft.

Der Thau als atmosphärisches Wasser enthält die Bestandtheile des Luftvolumens aus welchem er sich absetzt<sup>2)</sup>. — Im Thauwasser

Höhe der Cordilleren die Temperaturunterschiede zwischen Gras und Luft nicht so bedeutend. *Economie rurale* [2] T. II, p. 401.

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. landw. Versuchstationen Bd. III, S. 124.

<sup>2)</sup> Nach Bergmann enthält der Thau hauptsächlich die Unreinigkeiten der Luft. Boussingault (*Agronomie, Chimie agricole et physiologie*, Paris 1860 u. 1861, T. II, p. 323 u. 371) pflichtet dieser Ansicht bei; nach ihm ist der Thau gleichsam

hat man bis jetzt nachgewiesen: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, Jod<sup>1)</sup>, Chlormetalle, suspendirte organische und unorganische Theilchen. Im Ganzen genommen ist jedoch der Thau nur mangelhaft chemisch untersucht; es sind bis jetzt nur Einzelbestimmungen vorhanden und diese beziehen sich fast ausschliesslich auf die landwirthschaftlich wichtigeren Stickstoffverbindungen der Atmosphäre auf Salpetersäure und Ammoniak.

Zu den Versuchen, welche Keller<sup>2)</sup> über die Bestandtheile des Thaues im Jahre 1853 anstellte, sammelte er das Thauwasser in Speier (am Rhein) auf einer von Strassen und Wohnungen möglichst entlegenen Wiese. Die Aufsammlung geschah in der ersten Hälfte des Monats September durch reine leinene Tücher und Auswinden derselben. Vor der Untersuchung wurde das Thauwasser filtrirt. Schwefelsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden, wohl aber waren salpetersaure Verbindungen vorhanden.

Keller fand in einem Liter Thauwasser:

Ammoniaksalze (entspr. 20,6 N H <sub>3</sub> )	58,7	Milligrm.
Chlorkalium . . . . .	169,0	„
Chlornatrium . . . . .	36,0	„
Silikate u. Kieselerde . . . . .	149,0	„
Organische Substanzen . . . . .	236,0	„
	<hr/>	
	648,7	Milligrm.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über den Gehalt des Thauwassers an Ammoniak und Salpetersäure rühren von Boussingault her; seine Bestimmungen fallen in die Jahre 1853, 1857 und 1858. — Boussingault erhielt den von ihm untersuchten Thau auf zwei Wegen; einmal im Regenschirm und ebenso indem er gehörig grosse flache glacirte Thonschüsseln in ein Wiesenthal aussetzte; der andere Weg war der der direkten Hinwegnahme von den Pflanzen; diese geschah von blattreichen Pflanzen bei Sonnenaufgang. Im Vorübergehen fuhr man rasch mit einem Stocke horizontal über die Spitze der Kleepflanzen z. B., und neigte sie so gegen einen auf einer Flasche sitzenden Trichter; der Thau läuft durch diesen in die unter ihm befindliche Flasche. Zwei Personen können auf solche Weise in sehr kurzer Zeit einige Liter Thauwasser aufsammeln. In manchen Fällen wurde auch der Thau von den Pflanzen mit reinen Schwämmen hinweggenommen. — Den Ammoniakgehalt bestimmte Boussingault durch Destillation und Titriren<sup>3)</sup>; die Salpetersäure mittelst titrirter Indigolösung, bei letzterer Bestimmung wurde wegen der vorhandenen organischen Substanzen mit Manganhypoxyd und Schwefelsäure zuvor destillirt<sup>4)</sup>.

der Beginn des Regens und eine erste Waschung der Luft. — Er hebt die Bedeutung hervor, welche die Untersuchung des Thaues, des Nebels, der ersten Tropfen Regenwasser, der ersten Schneeflocken und Hagelkörner für die Erkenntniss und Bestimmung der in der Atmosphäre in geringer Menge vorkommenden Substanzen haben müsse; in den so erhaltenen wässerigen Niederschlägen sind ja gerade diese Stoffe in der grössten Menge, man kann sagen concentrirt vorhanden. Besonders aber der Thau verdient nach Boussingault in dieser Beziehung die höchste Berücksichtigung, weil er willkürlich und an allen Orten mit grosser Leichtigkeit aus der Luft verdichtet werden kann. — <sup>1)</sup> Chatin, Compt. rend. T. XXXVIII, S. 83. Liebig u. Kopp's Jahresber. 1853, S. 309. — <sup>2)</sup> Keller, Landw. Centralbl. f. Bayern, Jahrg. 44, S. 164. — <sup>3)</sup> Boussingault, Annal. de chim. et phys. [3] T. XXXIX, p. 257; — Agronomie, T. II, p. 170. — <sup>4)</sup> Boussingault, Compt. rend. T. XLVI, p. 1123; Agronomie, T. II, p. 226.

Die Ammoniakbestimmungen <sup>1)</sup> im Thauwasser, welches in einem Regenmesser im Jahre 1853 zu Liebfrauenberg (Elsass) gesammelt war, ergeben folgende Resultate:

Ein Liter Thauwasser enthielt in der Nacht vom

18. auf 19. August	. .	3,14	Milligrm. Ammoniak
9. „ 10. September	. .	6,20	„ „
11. „ 12. „	. .	6,20	„ „
21. „ 22. „	. .	6,20	„ „
24. „ 25. „	. .	1,02 <sup>*)</sup>	„ „
27. „ 28. „	. .	6,20	„ „

Im Mittel enthielt also ein Liter Thauwasser 4,8 Milligrm. Ammoniak.

Die Salpetersäurebestimmung <sup>2)</sup> geschah in Thauwasser, welches Boussingault in den Monaten September, October und November 1857 gleichfalls zu Liebfrauenberg sammelte. Die Resultate sind in Nachfolgendem mitgetheilt:

a) Thauwasser — in der beschriebenen Weise von Pflanzen (Klee) gesammelt — zeigte bei sechs Versuchen einen Gehalt von 0,123 bis 0,160 (im Mittel: 0,143) Milligrm. Salpetersäure im Liter. Der Thau war gesammelt zwischen dem 18. September und 2. October. In vier weiteren Versuchen (October) wurde der Thau von den Pflanzen durch Schwämme hinweggenommen. Ein Liter enthielt 0,137 bis 1,121 (Mittel: 0,64) Milligrm. Salpetersäure.

b) Thauwasser erhalten im Regenmesser (gesammelt vom 11. October bis 9. November); 9 Versuche; ein Liter enthielt 0,059 bis 0,678 (Mittel: 0,288) Milligrm. Salpetersäure.

c) Thauwasser auf in einem Wiesenthale stehenden Schüsseln gesammelt; zwei Versuche, beide am 28. September; Gehalt pro Liter 0,121 und 0,284 Milligrm. Salpetersäure.

d) Den grössten Theil des Thauwassers im Regenmesser, den kleineren auf Schüsseln (am 3. und 4. October) erhalten; 4 Versuche; der Liter enthielt 0,049 bis 0,305 (Mittel: 0,15) Milligrm. Salpetersäure <sup>3)</sup>.

Thauwasser, welches im August 1858 im Regenmesser gesammelt wurde, enthielt 1,626 Milligrm. Salpetersäure im Liter. Dieses war die grösste Menge, welche man bei den verschiedenen Versuchen gefunden hatte. Die geringste Menge Salpetersäure enthielt der in der Nacht vom 11. auf 12. October 1857 gefallene Thau, nämlich 0,06 Milligrm. im Liter. Ein von Nitraten freier Thau wurde niemals erhalten.

In künstlichem Thau <sup>4)</sup> wies Boussingault gleichfalls Ammoniak

<sup>\*)</sup> Thau nach einem Regentage.

<sup>1)</sup> Boussingault, Annal. de chim. et phys. [3], T. XI, p. 129; Agronomie T. II, p. 226. — <sup>2)</sup> Boussingault, Compt. rend. T. XLVI, p. 1128 et 1175; Agronomie, T. II, p. 311.

<sup>3)</sup> Reif ist gefrorener Thau. In Wasser von Rauhreif fand Bineau (Liebig's Agriculturchemie, Braunschweig 1862, Bd. I, S. 62) im Liter 70 Milligrm. Ammoniak; Boussingault (Agronomie 1860, T. II, p. 335): 1 Liter Reifwasser (16. u. 17. November 1857) enthielt 0,576 Milligrm. Salpetersäure.

<sup>4)</sup> Boussingault (compt. rend. T. XLIV, p. 1033; Agronomie, T. II, p. 365) nennt künstlichen Thau solchen, welchen er willkürlich auf der Oberfläche eines gehörig erkalteten Körpers erzeugt. Mit dem Namen „künstlich“ soll jedoch keineswegs dieser Thau von dem natürlichen unterschieden werden, denn beide entstehen durch eine und dieselbe Ursache und enthalten qualitativ und quantitativ



und Salpetersäure nach, aber nur das Ammoniak wurde quantitativ bestimmt. Ausserdem waren noch Kohlensäure, eine geringe Menge organischer Substanz, Spuren von Chlor, aber keine Schwefelsäure in dem Wasser enthalten. — Ein künstlicher Thau, welcher aus der Luft eines offenen Saales am 21. und 22. Mai 1858 in Paris verdichtet wurde, enthielt im Liter 10,8 Milligrm. Ammoniak<sup>1)</sup>.

W. Knop und Wolf stellten gleichfalls Versuche über den Ammoniakgehalt des Thaues an<sup>2)</sup>; sie sammelten denselben früh am Morgen, kurz vor Sonnenaufgang, indem sie gläserne Schüsseln gleichsam mähend durch fusshohes Gras oder Getreide bewegten. Auf diese Weise erhielten sie in etwa 2 Stunden 1 bis 1,5 Liter Thauwasser. — Die Ammoniakbestimmung geschah nach der von ihnen angegebenen Methode, durch Einwirkung von bromirter Natronlauge auf das Ammoniak und Messen des entwickelten Stickstoffes<sup>3)</sup>. — Nach ihren Versuchen enthielt der Thau so viel Ammoniak wie Regen von mittlerem Ammoniakgehalt; der Liter des am 19. Mai, am 1. Juni und am 28. Juli 1861 aufgesammelten Thaues enthielt zwei Milligrm. Ammoniak<sup>4)</sup>.

Obgleich es in vieler Beziehung wichtig wäre die Menge des Thaues kennen zu lernen, welche in den verschiedenen Jahreszeiten auf eine bestimmte Fläche oder auf bestimmte Körper fällt, so lässt sich doch über diesen Punkt wenig sagen. Die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Thaumesser können zu solchen Angaben nicht dienen, denn der Thau fällt nicht wie Regen, sondern sein Erscheinen hängt ab von dem Ausstrahlungsvermögen der Körper; er setzt sich nur auf Gegenstände ab, welche kälter als die umgebende Luft sind, und dann in um so grösserer Menge je grösser die Temperaturdifferenz zwischen beiden ist. — *Flaugergue*<sup>5)</sup> construirte einen Thaumesser von lackirtem Blech und fand im Mittel eine Thauwasserschicht von  $\frac{5}{100}$  Millimeter Dicke oder auf 1 Quadratfuss 625 Grm. Thau; für den Flächenraum einer Hektare berechnen sich also 21875 Kilo. Es ist selbstverständlich, dass *Flaugergue* durch seine Versuche nur einen eigenthümlichen Fall feststellte, der sich auf die Oberfläche des gefirnissten Weissbleches bezog. Diese Versuche erlauben daher keinen

---

dieselben Bestandtheile. — *Boussingault* erhielt den künstlichen Thau, indem er ein cylindrisches Glasgefäss von 77 Centimeter Höhe u. 66 Centimeter Umfang mit Eis füllte. Die Höhe des Eises war darin 66 Centimeter, die durch dasselbe erkaltete Glasoberfläche also 3960 Quadrat-Centim. Das Gefäss ruhte auf einem sehr weiten Trichter, welcher sich auf einer Flasche befand; in dieser sammelte sich das verdichtete atmosphärische Wasser an. — Einen zweiten Apparat, welchen *Boussingault* zu demselben Zwecke im Freien anwendet, war ein vergrößerter *Regnault'scher Hygrometer*; die verdampfende und die Abkühlung erzeugende Flüssigkeit war aber nicht Aether sondern Schwefelkohlenstoff.

<sup>1)</sup> Der Nebel enthält ebensoviel Ammoniak, jedoch etwas mehr Salpetersäure, als der Thau. In einzelnen Fällen fand *Boussingault* Nebelwasser (*Liebfrauenberg*) so ammoniakalisch (von kohlensaurem Ammoniak), dass es geröthetes Lackmuspapier sogleich bläute und in einem Liter 49,7 Milligrm. Ammoniak enthielt; bei einem dichten Nebel in Paris zeigte das Wasser desselben sogar einen Gehalt von 137,85 Milligrm. Ammoniak im Liter. — Das Wasser von Nebel zu *Liebfrauenberg* im Herbst erhalten enthielt 0,4 bis 1,8 Milligrm., das Wasser von einem sehr dichten Nebel in Paris (im Januar) 10,1 Milligrm. Salpetersäure im Liter.

<sup>2)</sup> Zeitschr. d. landwirthschaftl. Versuchsstat. Bd. III, S. 164.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1860, S. 257 u. 534.

<sup>4)</sup> Vgl. mit diesen Bestimmungen die im Vorhergehenden mitgetheilte Ansicht *Melloni's* über die Thaubildung.

<sup>5)</sup> Biblioth. univers. 1842, p. 260.

Schluss auf das Verhalten irgend eines anderen Körpers. Gefässe von Glas, Porcellan, von glacirter Töpferwaare oder Wachseleinwand werden der Reihe nach andere Resultate geben, weil jeder dieser Stoffe ein verschiedenes Wärmeausstrahlungsvermögen hat. Der Thaumesser zeigt daher niemals den Thau an welcher eine Gegend befeuchtet wird, weil das bearbeitete Feld, die Felsen, der Sand und die Pflanzen sowohl ihm gegenüber als auch unter sich selbst verschieden schnell erkalten und sich daher auf ihnen auch verschiedene Thaumengen absetzen. Es lässt sich deshalb nur im Allgemeinen das reichlichere oder weniger reichliche Thauen constatiren. Besonders reichlich fällt der Thau in feuchten Küstengegenden, in der Nähe grosser Flüsse und Seen, wie überhaupt da wo die Luft viel Feuchtigkeit enthält und die nächtliche Ausstrahlung eine sehr grosse ist. Dieses ist besonders in den tropischen Gegenden der Fall, wo der Thau wie Regen von den Blättern der Bäume etc. herabrieselt<sup>1)</sup>).

Nichtsdestoweniger hat man versucht für landwirthschaftliche und pflanzenphysiologische Zwecke die Menge des Thaues zu bestimmen, welche auf dieselben Pflanzen einer bestimmten Bodenfläche fällt, oder diejenige welche in derselben Zeit auf verschiedenen Pflanzen sich absetzt. Es ist klar, die verschiedenen Pflanzen müssen eine verschiedene Bethaubarkeit zeigen; ihre Blätter haben ja nicht dasselbe Wärmeausstrahlungsvermögen; die Schnelligkeit und Stärke ihrer Erkaltung und demnach der Thauabsatz sind nothwendige Folgen ihrer Entfernung vom Boden, ihrer mehr oder weniger gesättigten Farbe<sup>2)</sup>, der Glätte oder Rauhigkeit ihrer Epidermis<sup>3)</sup> und überhaupt ihrer ganzen Organisation. Jedoch zeigt sich auf den Blättern einer und derselben Pflanze, unter gleichen Umständen auch die gleiche Bethauung. Der Thauabsatz selbst folgt bei den Blättern vorzüglich dem Verlaufe der Blattnerven.

Versuche über die Bethauung der Pflanzen wurden von Boussingault und Sachs angestellt. — Boussingault<sup>4)</sup> wischte mit einem reinen Schwamme den Thau von den Pflanzen einer abgemessenen Wiesenfläche und bestimmt auf diese gewiss höchst mangelhafte Weise die Thaumenge. Die Versuche dauerten vom 14. August bis 2. October 1857; im Mittel fielen nach diesen Versuchen 1400 Kilogrm. Thau auf die Fläche einer Hektare Wiese. Sachs<sup>5)</sup> bestimmte die Thaumenge auf den Blättern dadurch, dass er sie, ehe dieselben von der Sonne getroffen wurden, vorsichtig abschnitt und auf eine nebenstehende Wage brachte. Nach dem Abtrocknen zwischen Fliesspapier wurden sie wiederholt gewogen, die Gewichts-Differenz ergab die Thaumenge. Zu bemerken ist noch, dass Sachs immer vor dem Wägen die sogenannten Ausscheidungstropfen<sup>6)</sup> abwischte. Die Anzahl der unternommenen Wägungen ist bis jetzt eine geringe:

1) Boussingault, Agronom. T. II, p. 318. — 2) Ueber den Einfluss der Farbe auf den Thauabsatz vgl. Stark: Gehler's physic. Wörterbuch, Artikel Thau; ferner die Versuche von Brocklesby; nach ihm ist die Farbe ohne Einfluss auf die Bethauung (Silliman Americ. Journ. of Science etc. [2] T. VI, p. 178). —

3) Boussingault beobachtete mehrere Fälle wo der Thau von den Blättern eines Rübenackers herabtropfte, während auf einem angrenzenden Kartoffelfelde das Kraut kaum feucht war. — 4) Agronom. T. II, p. 320. — 5) Sachs, Zeitschr. d. landwirthschaftl. Versuchsst. Bd. III, S. 45.

6) Die Tropfen an der Spitze der jungen noch wachsenden Grasblätter sind kein

Am 17. Juli 1861. Auf 100 Gewichtstheile frisches Blatt:

von Kartoffel (rauh) . . . kam 24,1 Thau  
 „ Runkelrübe (glatt) . . . „ 17,3 „

Am 18. Juli 1861. Auf 100 Gewichtstheile frisches Blatt:

von Kirsche (glatt) . . . kam 59,2 Thau  
 „ rother Lupine (haarig) . . „ 42,5 „  
 „ Weissklee (haarig) . . „ 41,6 „  
 „ Erbsen (glatt) . . . „ 16,0 „

Die Wichtigkeit des Thaues als Luftreinigungsmittel und, seine Bedeutung für das Pflanzenwachsthum<sup>1)</sup> sind nicht zu verkennen. In letzterer Beziehung wirkt er theils als Zuführungsmittel der den Pflanzen nöthigen Feuchtigkeit theils durch seinen Gehalt an pflanzlichen Nährstoffen. Es scheint ausserdem dem Thau — nach Sachs<sup>2)</sup> — noch eine wichtige Funktion zuzukommen. Bei Sonnenaufgange sind die Wurzeln der Pflanzen in dem noch kalten Boden wenig thätig, und die Blätter plötzlich von der Sonne getroffen würden welken, da ihre Transpiration viel stärker wäre als die Wasserzuführung durch die Wurzel. In diesem Falle schützt der Thau die Blätter vor der plötzlich eintretenden starken Ausdünstung und die Pflanze gewinnt dadurch Zeit in den Erregungszustand einzutreten, welcher dem Tage entspricht. Z.

Thebain, Paramorphin. Eine von den vielen im Opium vorkommenden organischen Basen. Von Pelletier (1835) entdeckt und Paramorphin genannt, weil er es dem Morphin gleich zusammengesetzt glaubte. Couërbe erkannte die Verschiedenheit beider und gab ihm den Namen Thebain. Anderson stellte seine Zusammensetzung fest und gab für diese die Formel  $C_{38}H_{21}NO_6$ . Das Thebain wurde untersucht von Pelletier<sup>3)</sup>, Couërbe<sup>4)</sup>, Kane<sup>5)</sup> und Anderson<sup>6)</sup>.

Pelletier giebt zur Gewinnung des Thebains folgende Vorschrift: Eine filtrirte wässerige Opiumlösung wird mit einer hinreichenden Menge Kalkmilch behandelt, der erhaltene Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses fast ungefärbt abläuft. Das Filtrat enthält das Morphin in Verbindung mit Kalk, das Thebain sitzt in dem Niederschlag, aus welchem es mit kochendem Alkohol gezogen wird. Die alkoholische Lösung hinterlässt nach der Verdunstung eine braune körnige Masse, aus welcher es Aether das braune Extract zurücklassend aufnimmt. Die ätherische Lösung liefert das Thebain nach der freiwilligen Verdunstung krystallinisch jedoch noch gefärbt. Man löst es deshalb in Säure auf, fällt mit Ammoniak und krystallisirt so lange aus Alkohol und Aether um, bis es rein weiss ist.

Th. Anderson benutzte zur Darstellung des Thebains die schwarze Mutterlauge, welche bei der Darstellung des salzsauren Morphins nach dem Verfahren von Robertson und Gregory<sup>7)</sup> bleibt; die schwarze theerartige Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und zur Trennung

Thau, sondern von der Pflanze selbst ausgeschiedenes Wasser, ebenso an den Zähnen der Kohlblätter der Gänsedisteln u. s. w. Auf diese Ausscheidungstropfen nahm man bis jetzt keine Rücksicht, sie wurden als Thau mit aufgesammelt.

<sup>1)</sup> Boussingault, *Agronomie*, T. II, p. 321, 322. — <sup>2)</sup> Sachs a. a. O., S. 50.

<sup>3)</sup> *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XVI, S. 36. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. XVII, S. 171.

— <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. XIX, S. 7. — <sup>6)</sup> Ebendas. Bd. LXXXVI, S. 179, 184.

<sup>7)</sup> Dieses besteht darin die wässerige Infusion des Opiums mit Chlorcalcium zu füllen, die Flüssigkeit vom mekonsauren Kalk abzufiltriren und zur Krystallisation des salzsauren Morphins einzudampfen.



von einer abgeschiedenen flockigen Substanz filtrirt. Das Filtrat wird so lange mit Ammoniak versetzt als ein Niederschlag entsteht, letzterer auf einem Tuch gesammelt und stark gepresst. Der Presskuchen ist körnig und dunkel gefärbt, wird beim längeren Verweilen in der Presse leicht harzartig, man muss ihn deshalb rasch und wiederholt mit Wasser anrühren und auspressen. Er enthält Narkotin, viel Harz und etwas Thebain.

Ein Theil dieser gepressten Masse wird mit rectificirtem Weingeist ausgekocht, von dem beim Erkalten sich abscheidenden Narkotin getrennt und diese Mutterlauge so lange zur Auskochung eines Theils der Masse benutzt, bis alles gelöst ist. Diese weingeistige Lösung, aus der sich das Narkotin abgeschieden hat, hinterlässt nach dem Destilliren aus dem Wasserbad eine dunkle amorphe Masse, die aus viel Harz wenig Narkotin und aus allem in dem ursprünglichen Niederschlag enthaltenen Thebain besteht. Sie wird mit heisser verdünnter Essigsäure behandelt, welche die Basen und wenig Harz aufnimmt, die Lösung so lange mit basisch-essigsauerm Blei versetzt, bis sie deutlich basisch reagirt, wodurch alles Harz und Narkotin abgeschieden wird, während das Thebain in Lösung bleibt. Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt, wodurch man das überschüssige Blei entfernt, und aus der sauren Lösung wird das Thebain mit Ammoniak gefällt. Auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, wird es wiederholt in Weingeist aufgelöst, mit Thierkohle gekocht und umkrystallisirt.

Das Thebain ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus letzterem in silberglänzenden quadratischen Blättchen. Es besitzt einen mehr scharfen und styptischen als bitteren Geschmack, wird beim Reiben stark negativ elektrisch, reagirt deutlich alkalisch, löst sich leicht in Säuren und bildet Salze welche aus wässriger Lösung nicht krystallisirt zu erhalten sind. Es ist unlöslich in wässrigem Kali und Ammoniak, schmilzt bei  $130^{\circ}$  C. Concentrirte Schwefelsäure bringt, wenn sie eine geringe Menge Salpetersäure enthält, mit Thebain eine tief rothe Färbung hervor (Couërbe. Pelletier); nach der Angabe Anderson's tritt die Färbung auch mit ganz von Salpetersäure freier Schwefelsäure ein. Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte heftig auf Thebain ein und bildet unter Entwicklung rother Dämpfe eine gelbe Lösung, die sich auf Zusatz von Kali dunkel färbt und eine flüchtige Base entwickelt. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäuregas über Thebain, so wird es harzartig, indem es Salzsäure absorbirt, bildet jedoch keine constante Verbindung. Chlor und Brom verharzen es ebenfalls. L.

**Thebainsalze.** Chlorwasserstoff-Thebain,  $C_{38}H_{21}NO_6 \cdot HCl + 2HO$ . Mischt man Thebain mit einer kleinen Menge starken Weingeistes und setzt dann eine weingeistige Lösung von Chlorwasserstoff zu einen Ueberschuss vermeidend, so scheidet sich bei längerem Stehen das Salz in schönen rhombischen Krystallen aus. Diese werden leicht von Wasser gelöst, doch giebt die Lösung beim Abdampfen eine harzartige Masse. Alkohol namentlich wasserfreier löst sie schwer, Aether gar nicht.

Chlorwasserstoff-Thebain-Platinchlorid,  $C_{38}H_{21}NO_6 \cdot HCl + PtCl_2 + 2HO$ , fällt beim Vermischen der vorigen Verbindung mit

Platinchlorid nieder. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser, aus der Lösung scheidet sich ein Salz aus, welches ein Zersetzungsproduct zu sein scheint.

Chlorwasserstoff-Thebain-Quecksilberchlorid fällt beim Vermischen des salzsauren Thebains mit Quecksilberchlorid als weisser krystallinischer Niederschlag zu Boden. Die freie Base giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen voluminösen Niederschlag. Keines von beiden konnten von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Chlorwasserstoff-Thebain-Goldchlorid entsteht beim Vermischen des Chlorwasserstoff-Thebains mit Goldchlorid und ist ein orangegelber Niederschlag, welcher bei 100° C. zu einer harzigen Masse schmilzt.

Schwefelsaures Thebain entsteht beim Versetzen einer ätherischen Thebainlösung mit Schwefelsäure, und scheidet sich theils in Krystallen theils als harzige beim Stehen krystallinisch werdende Masse aus. Vermischt man Thebain mit Schwefelsäure von 1,300 specif. Gewicht, so löst es sich in der Kälte, beim gelinden Erhitzen scheidet sich eine harzartige oder halb feste Masse aus, die sich beim Kochen in Wasser löst und beim Erkalten ein schwer lösliches Salz in mikroskopischen Krystallen ausscheidet, welches ein Zersetzungsproduct des Thebains zu sein scheint.

L.

Thee, Chinesischer Thee, Theeblätter, *thé*, *tea*, *folia theae*, die zubereiteten Blätter der Theestaude. Der Name Thee wird abgeleitet vom chinesischen *tschá*<sup>1)</sup>, in der Volkssprache der Provinz Fokien *tiä*<sup>2)</sup>.

Der Theestrauch (*Thea* L.), welcher nicht cultivirt bis gegen 30 Fuss hoch wird<sup>3)</sup>, ist einheimisch in China und Japan<sup>4)</sup> und im ganzen nördlichen Theil von Hinterindien. Er gehört zu der Familie der *Camelliaceae* Link (*Theaceae* Mirb.), seine immer grünen glänzenden am Rande gesägten Blätter sind in ihrer Form je nach der durch Cultur und Klima bedingten Spielart verschieden, theils eiförmig-eliptisch oder länglich-lanzettlich und etwa 2 bis 2½ Zoll lang und ¾ bis 1 Zoll breit. Die ziemlich grossen theils einzeln theils gepaart am Ende der Zweige stehenden wohlriechenden Blumen sind weiss, haben 5 bis 6 Kelchblätter, 6 bis 9 Blumenblätter und viele Staubgefässe; die Frucht ist theils zusammengepresst theils rund oder birnenförmig. Der Strauch ist sehr verästelt und bei einzelnen

<sup>1)</sup> Mit „tsha“ bezeichnen jedoch die Chinesen nicht bloss Thee sondern alle Camellienarten (Scherzer, Reise der österreichischen Fregatte „Novara“ um die Erde. Wien, Gerold 1861. S. 359). — <sup>2)</sup> S. das Weitere: Ritter Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI. S. 89. Auch Reich: Nahrungs- und Genussmittelkunde, Göttingen 1860, S. 149. — <sup>3)</sup> In Assam fand man ganze Theewälder.

<sup>4)</sup> Nach Siebold (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI. S. 43.) soll die Theepflanze weder in China noch Japan eigentlich zu Hause sein, sondern aus Korea im Jahre 816 unserer Zeitrechnung nach Japan u. im Jahre 827 nach China gebracht worden sein. — Diese Angabe widerspricht derjenigen von Kämpfer (Geschichte u. Beschreibung v. Japan, Lemgo 1777, Bd. II, S. 445) nach welchem die Theepflanze im Jahre 519 n. Chr. aus China durch den Prinzen Darma gebracht wurde. — Scherzer (a. a. O. S. 359) führt an, dass arabische Reisende, welche China im 9. Jahrhundert (850 n. Chr.) besuchten, bereits von Thee als einem Getränk der allgemeinsten Verbreitung sprachen. Schon im dritten Jahrhundert sollen in China die Theeblätter zu arzneilichen Zwecken und im sechsten Jahrhundert allgemein zur Getränkbereitung Anwendung gefunden haben.

Spielarten (z. B. *Thea stricta*) sind die Aeste gerade in die Höhe gerichtet, und bilden mit der Hauptaxe einen sehr spitzen Winkel.

Die erste Bestimmung der Theepflanze wurde von Linné im Jahre 1753 an einem getrockneten Exemplare vorgenommen und als *Thea sinensis* in seinen *Species plantarum* beschrieben; 1762 sah er sich jedoch veranlasst, aus der einen Species zwei zu machen und sie als *Thea viridis* und *Thea Bohea* aufzuführen<sup>1)</sup>. Diesen zwei Arten hatte man noch eine dritte hinzugesellt die *Thea scripta* Hayne. Es ist jedoch nunmehr erwiesen, dass die obigen Pflanzen keine selbständigen Arten sondern nur durch Cultur und Klima bedingte Varietäten einer und derselben Art der *Thea chinensis* Sims sind und dass es ausser diesen Spielarten ähnlich wie bei Wein und Taback noch eine grosse Anzahl anderer giebt.

Schon Siebold<sup>2)</sup> hatte erwähnt es existire nur eine Theespecies, und Fortune<sup>3)</sup> hat solches durch genaue Vergleichung der in China wachsenden Theepflanzen mit aller Sicherheit festgestellt. Er verglich die Theepflanze der schwarzen Theedistricte mit derjenigen der weiter im Norden liegenden grünen Theedistricte, und fand die unterscheidenden Merkmale so gering, dass die Pflanzen nothwendig als gleich anerkannt werden müssen. Er spricht daher auch aus, die schwarzen und grünen Theesorten sind von einer und derselben Pflanzenart und ihre Verschiedenheit in Farbe und Güte ist das Resultat sowohl der verschiedenen Bereitungsmethoden, als auch der Einflüsse, welche Boden Klima und Culturverfahren auf die Pflanzen äussern. Fortune glaubt, die irrige Ansicht von der Existenz verschiedener Arten der Theepflanze lasse sich leicht ableiten. Man habe nämlich früher die Ansicht gehabt nur von den in der Nähe Cantons cultivirten Pflanzen — der Pflanze der Bohea-Berge — könne schwarzer und von den Pflanzen der sogenannten grünen Theedistricte nur grüner Thee bereitet werden. Dies war aber Grund genug die Pflanzen als zwei verschiedene Arten mit entsprechender Bezeichnung als *Thea Bohea* und *Thea viridis* aufzuführen. — Schon im Jahre 1846 in den „*Wanderings of China*“ hatte Fortune die Identität der beiden Arten nachgewiesen, allein man hatte die Einwendung gemacht, er habe jene grösseren Theedistricte noch nicht gesehen, welche den Theehandel eigentlich versorgen. Dieselbe Einwendung kann heute nicht mehr gemacht werden, denn Fortune hat sowohl das grüne Theeland von Hwuy-chow als auch die schwarzen Theedistricte um Woo-e-shan besucht und überall seine früheren Angaben bestätigt gefunden.

Die Theestaude vermag ziemlich bedeutende Temperaturunterschiede zu ertragen, und wenn sie auch am besten zwischen 27° und 31° nördl. Br. und einer mittleren Jahrestemperatur zwischen 16,5 bis 20° C.<sup>4)</sup> gedeiht und das vorzüglichste Product liefert, so wächst sie doch vom Aequator bis zu 40° nördl. Br. — Ausser in den Ländern, in welchen die Theestaude gleichsam heimisch ist, in China, Japan, Korea, Cochinchina<sup>5)</sup>, Assam<sup>6)</sup>, hat man jetzt den Theebau auch in

1) Scherzer a. a. O. S. 361. — 2) Siebold, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 43. — 3) R. Fortune, the tea-districts of China and India, third Edition. London, John Murray. 1857. Vol. I, p. 290 u. Vol. II, p. 237. — 4) Scherzer, a. a. O. S. 260. — 5) Crawford, Journ. of an Embassy of the courts of Siam and Cochinchina; London 1828; deutsche Ausgaben in Weimar erschienen 1881; Scherzer a. a. O. S. 264. — 6) Bruce, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XVIII,



Englisch-Indien<sup>1)</sup> und Java<sup>2)</sup> eingeführt; ferner versuchte man die Theecultur am Südabhange des Himalaya-Gebirges<sup>3)</sup>, an den Abhängen des Kong-Gebirges (Westküste von Africa), auf Ceylon, Sumatra, Madeira und St. Helena, in Brasilien<sup>4)</sup> und Portugal, ja selbst in den Vereinigten Staaten von Nordamerika<sup>5)</sup>.

In China wird die Theestaude jetzt angebaut im Norden bis Tang-chow-foo in den Provinzen Shang-tung, südlich bis Canton und Kuang-si und östlich bis in die Provinz Yun-nan<sup>6)</sup>. Fortune hat in China die Theecultur gesehen südlich von Canton bis zum 31° nördl. Br. und Reeves führt an, dass die Theestaude noch gefunden wird in der Provinz von Schang-tung nahe bei der Stadt Tang-chow-foo 36° 30' nördl. Br. Die vorzüglichsten Theedistricte, welche die eigentlich zum Export dienende Theemenge liefern, liegen zwischen dem 25° und 31° nördl. Br., während die Districte, in welchen der beste Thee erzeugt wird, sich wie angeführt zwischen 27° bis 31° nördl. Br. finden<sup>7)</sup>.

Der Theebau in Japan erstreckt sich über das ganze Reich; man findet hier die Theesträucher auch sehr häufig sich selbst überlassen — und dieses vorzüglich im Süden des Landes — an Ackerpfaden und Wegen lebendige Zäune bildend. Auf grossen Flächen Landes ist jedoch die Theestaude sorgfältig cultivirt vorzüglich in der Landschaft Jarnasiro, auf der grossen Insel Nippon und in der Landschaft Hizen<sup>8)</sup>.

Während die Theecultur in Brasilien nur unbedeutend ist<sup>9)</sup>, gewinnt sie in Ostindien und Java immer mehr an Umfang und bereits kommen von diesen Orten ausgezeichnete Theesorten auf die europäischen Märkte<sup>10)</sup>. In Ostindien, wohin Fortune<sup>11)</sup> in den letzten Jahren aus den besten Theedistricten Chinas 24000 Theepflanzen sandte und ebenso auf eine zweckmässige Weise Theesamen, hat sich die Cultur besonders in den nordwestlichen Provinzen und unter der

S. 210 u. Bd. XXI, S. 351. Man vergl. auch Berghaus, Annal. d. Erd- u. Völkerkunde 1843 S. 343. — <sup>1)</sup> Jameson, Edinb. new. Philos. Journ. Vol. LVII, p. 76. — Dingler's polyt. Journ. Bd. CVI, S. 80. — <sup>2)</sup> Ausland 1857 S. 47, Arch. der Pharm. [2.] Bd. CXXXVIII, S. 119. —

<sup>3)</sup> Dasselbst sollen die Versuche sehr gut ausgefallen sein. — Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XVII. 248. Fortune a. a. O. Vol. II, p. 287. — Vor Kurzem erhielt Hr. v. Liebig von einem befreundeten dortigen Theepflanzungs-Besitzer eine in einer Blechbüchse befindliche Probe von kostbarem schwarzen Thee zugeschiedt. Der Thee war vortrefflich erhalten, der Länge nach auf das Sorgfältigste und sehr fest und dünn gerollt, von schön schwarzer Farbe. Sein Aufguss mit heissem Wasser hatte den feinsten Thee-Geruch und Geschmack eine dunkelgelbe Farbe und wurde beim Erkalten rothbraun und milchig trübe. Der Thee entrollte sich bei Benutzung des Aufgusses nur schwierig und bestand aus schmal lanzettförmigen noch nicht völlig entfaltenen jungen Blättern, denen nur hie und da Abschnitte der Blattfläche schon weiter entwickelter Blätter beigemischt waren.

<sup>4)</sup> Guillemin, Rapport sur la mission au Bresil. Paris; auch Journ. de chem. médic. [2.] Tom. VI, p. 164. — Bibra, Die Genussmittel u. der Mensch. Nürnberg 1855, S. 42.

<sup>5)</sup> Scherzer a. a. O. S. 364. Fortune a. a. O. Vol. II, p. 262 ist der Meinung, dass die Theepflanze im Süden der vereinigten Staaten recht gut gedeihen könne, allein er wirft die Frage auf, ob sie daselbst jemals ein Handelsgewächs werde, und hält in dieser Beziehung ihren Anbau für nicht besonders gesichert. Die Arbeitslöhne sind daselbst viel zu hoch gegenüber derjenigen in China, woselbst ein Arbeiter in den Theeländern 2 bis 3 Pence als Tagelohn erhält.

<sup>6)</sup> Scherzer a. a. O. S. 260. — <sup>7)</sup> Fortune a. a. O. Vol. II, p. 232. — <sup>8)</sup> Siebold, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 43. — <sup>9)</sup> Bibra, Die Genussmittel u. d. Mensch. S. 43. — <sup>10)</sup> Martins Th., Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 236. — <sup>11)</sup> Fortune a. a. O. Vol. II, p. 287 ff.

vortrefflichen Leitung von Jameson nicht allein bewährt sondern sich auch als einträglich erwiesen. Die Erzeugungskosten betragen  $10\frac{1}{2}$  Pence ( $31\frac{1}{2}$  Kreuzer) pro Pfund für eine Sorte, wofür man auf dem Londoner Markt 2 Schilling bezahlt<sup>1)</sup>. — In Java wurde der Theebau von Jacobson aus Amsterdam mit Hülfe einiger chinesischer Pflanzer eingeführt, und zwar legte man die ersten Plantagen an den Abhängen des Rerbabu in einer Höhe von 4000 Fuss über der Meeresfläche an. Die Theecultur steigert sich in Java fortwährend, trotzdem der daselbst erzeugte Thee noch immer mit Schaden in Europa verkauft wird. Im Jahre 1853 wurden auf Java 2698 Bauw mit Theesträuchern bepflanzt. Es lieferten diese Ländereien 1317668 Pfund Thee. Die Regierung entrichtete hiefür 995191 fl., so dass jeder Pikul<sup>2)</sup> mit 90 fl. bezahlt wurde. Der Netto-Erlös auf den europäischen Märkten war für den Pikul 71 fl.<sup>3)</sup>. Im Jahre 1859 wurde in Java für Rechnung der Regierung allein = 2057400 Pfund Thee erzeugt<sup>4)</sup>.

Die Cultur der Theestaude ist ziemlich einfach; überall wo man sie anbaut geschieht solches durch Aussaat. Die Samen werden im Monate October reif, und man bringt sie nach dem Einsammeln gemischt mit feuchtem Sande oder Erde in Körbe und erhält sie in diesem feuchten Zustande bis Frühjahr. Würde man solche Vorsichtsmaassregeln nicht beachten, so ginge nur ein sehr kleiner Theil der Samen auf, da dieselben bei Temperatur- und Feuchtigkeitswechsel ihre Keimkraft schnell verlieren<sup>5)</sup>. Im Monate März säet man die Samen aus entweder in einer Pflanzschule oder in einer Ecke der Theepflanzung selbst. Manchmal füllen diese Saaten auch den leeren Raum zwischen den Stauden in den Pflanzungen aus. Die Samen werden dick in Reihen gesät. Wenn die Pflanzen ein Jahr alt geworden sind, wobei sie eine Höhe von 9 Zoll bis 1 Fuss erreicht haben, versetzt man sie, und zwar wählt man als zweckmässigste Zeit hierzu das Frühjahr bei Aenderung der Passatwinde. Es erfolgen dann häufig warme Regen, welche dem Gedeihen der jungen Pflanzen ausserordentlich günstig sind. Man pflanzt die Setzlinge in Reihen, die etwa 4 Fuss von einander entfernt sind, und zwar in Gruppen von 5 bis 6 Stück; die einzelnen Pflanzenreihen stehen selbst wieder 4 Fuss auseinander.

Die cultivirten Stauden lässt man nie eine grössere Höhe erreichen als 3 bis 4 Fuss, und schützt sie wenn die Winter strenge sind durch Einbinden in Stroh. Ehe Blätter abgenommen werden, müssen die jungen Stauden je nach der Beschaffenheit des Bodens 3 bis 4 Jahre wachsen. Bei der Blattabnahme selbst beachten die Chinesen, dass sie von einem Strauch nie zu viele Blätter nehmen<sup>6)</sup>, und besonders die schwachen Stauden schonen sie im Anfange sehr und übergehen sie bis zu ihrer völligen Kräftigung oft ganz<sup>7)</sup>. Der Thee-

1) Scherzer a. a. O. S. 264. — 2) 1 Pikul = 59,4 Kilogr. — 3) Ausland 1858, S. 47; Arch. d. Pharm. [2.] Bd. CXXXVIII, S. 119. — 4) Scherzer, a. a. O. S. 264. — 5) Fortune, a. a. O. Vol. II, p. 67. — Auf S. 289 u. ff. desselben Bandes giebt er ein höchst zweckmässiges Verfahren an, um die Keimkraft des Theesamens bei seinem Seetransport zu erhalten. Er meinte, dasselbe Verfahren müsste auch gute Dienste leisten bei Versendungen von Eichen und Kastanien, um sie keimkräftig zu erhalten. — 6) Fortune a. a. O. Vol. II, 219 ff. — 7) Nach Carpena liefert in China ein Strauch bei sorgfältiger Kultur 1 bis 1,5 Kilo (?) gerösteten Thee, s. Boussingault, Economie rurale T. I, p. 276.

staude entzieht man höchstens bis zum zwölften Jahre die Blätter, sie wird dann ungesund, liefert keinen gehörigen Ertrag mehr und nur Blätter von schlechter Qualität. Gewöhnlich nimmt man sie in dieser Zeit aus dem Boden und pflanzt frische Sämlinge<sup>1)</sup>. Nur in den selteneren Fällen wird die Pflanze abgehauen, um sie durch Sprösslinge zu erneuern.

Wie man sieht, handeln die Chinesen in ihrer Empirie ganz entsprechend den wissenschaftlichen Erfahrungen; sie lassen in dem Strauche eine gewisse Quantität Bodenbestandtheile sich ansammeln und nehmen dann — entsprechend dem jährlichen Zufluss aus dem Boden und dem angesammelten Capital im Inneren der Pflanze, sowie der Zeitdauer welche der Strauch haben soll, — diese Bodenbestandtheile und die durch sie gebildeten organischen Stoffe in Form von Blätter hinweg. Sobald die Pflanze an Phosphorsäure und Alkali erschöpft ist, reicht die Menge, welche der Boden für sich an diesen Stoffen der Pflanze bieten kann, nicht mehr aus die gehörige Quantität der Blätter zu erzeugen; aber auch die Qualität derselben wird in gleichem Masse verschlechtert, denn da das Verhältniss der Nährstoffe nicht mehr das frühere ist, da die Phosphorsäure und die Alkalien den anderen Nährstoffen gegenüber vermindert sind, so wird die Richtung der organischen Arbeit in der Pflanze eine andere, die Cellulosebildung wird vorherrschend und die Blätter werden hart und schlecht<sup>2)</sup>.

Die Theepflanzungen sind, nach Fortune, gewöhnlich klein und nehmen nur einen geringen Flächenraum ein. Keine einzige der Theefarmen z. B. um Tsong-gan, Tsin-tsun und Woo-e-shan, war so gross, dass sie einen Chop Thee von 600 Kisten erzeugt hätte<sup>3)</sup>.

Der Theestrauch verlangt im Allgemeinen leichten wenig bindenden Boden, welcher jedoch immer gut durchlassend sein muss. Seine Fruchtbarkeit soll eine mittlere sein, denn die Theepflanzen, welche auf einen armen Boden wachsen liefern nur Blätter von geringer Qualität<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach Jacobson (Arch. d. Pharm. Bd. CXXXVIII, S. 118) verlangt die Theepflanze Wechsel der Jahreszeiten, Sommer u. Winter. Eine stets gleichmässige Temperatur zwingt sie zu fortwährendem Wachsen; der Strauch wird hierdurch früher erschöpft und liefert bald harte Blätter. Man trägt daher auch stets Sorge für junge aus dem Samen gezogene Pflanzen, und häufige Ersetzung der alten durch sie. — Es unterliegt keinem Zweifel, dass von der Beschaffenheit des Bodens der Pflanzschule das spätere Wachsthum und die Dauer der Pflanzen sehr abhängt.

<sup>2)</sup> Vgl. Liebig, Naturgeschichte des Feldbaues, Braunschweig bei Fr. Vieweg und Sohn, 1862. S. 14 ff. u. S. 46 ff. — <sup>3)</sup> Fortune a. a. O. Vol. II, p. 220.

<sup>4)</sup> Fortune a. a. O. Vol. I, p. 224 führt die Analyse eines Theebodens an, welcher bis zu 84 Proc. aus Sand (Silicaten) bestehen und etwa 1 Proc. organische Stoffe enthalten soll; er meint der untersuchte Boden sei wahrscheinlich aus den schwarzen Theedistricten nahe bei Canton. — Clamor Marquart und Nees von Esenbeck (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 51) untersuchten die Erde einer Theeplantage, welche Siebold aus Japan mitgebracht hatte. Die Erde war sehr feinkörnig, gelblichgrau und enthielt einzelne Stückchen Porphyr und Grauwacke beigemengt; man konnte sie als vermögender sandiger Lehm Boden bezeichnen. Der Boden bestand aus 53 Proc. Kieselsäure, 9 Proc. Eisenoxyd, 22 Proc. Thonerde, 0,5 Proc. Manganoxyd u. Magnesia, 0,5 Proc. schwefelsauren Kalk, 1 Proc. Humus und 14 Proc. Wasser. Da nur eine geringe Menge Boden zur Analyse verwandt werden konnte (100 Gran?), so sind Phosphorsäure und Kali als Spuren aufgeführt. — Im Uebrigen vergleiche man die Angaben Siebold's a. a. O. S. 45: über den Theeboden Japans. Zu erwähnen ist hier noch, dass wir genaue chemische Analysen vom Theeboden nicht besitzen.



Der Boden der chinesischen Theedistricte ist im Ganzen von ungleicher Beschaffenheit. — Die Ebenen und Hügel der Provinz Kiang-nan in dem Districte Hieu-ning und die einige Meilen südlich in Moo-yuen gelegenen liefern Thee in bedeutender Menge, und besonders in den Ebenen wird der grösste Theil des feinen grünen Handelthees erzeugt. Der Boden der Ebene ist ein reicher Lehm nicht unähnlich dem des Baumwollenbodens in Schanghae, aber da er mit einer nicht unbedeutenden Menge Sand untermischt ist, zeigt er sich viel weniger bindend. Die dortigen felsigen Hügel liefern gleichfalls Thee, obgleich nicht von derselben vorzüglichen Beschaffenheit wie die Ebenen, der Boden ist hier aus Kieselschiefer entstanden und der Untergrund ein rother kalkhaltiger Sandstein. — Der Boden der Theeländer um Woo-e-shan ist verschieden, die gewöhnlichste Art desselben zeigt sich als bräunlich gelber adhäsiver Thon gemischt mit Felsstückchen und daher gut durchlassend. In den Theegärten der Ebenen am Fusse der Hügel ist der Boden von dunklerer Farbe braungelb oder röthlich gelb, eine grössere Menge organischer Substanzen enthaltend<sup>1)</sup>.

Bezüglich der Lage der Felder soll dieselbe eine freie wenig beschattete und sonnige sein. Die Theefelder können sowohl in der Ebene als auch an den Bergabhängen sich befinden. Im ersteren Falle sollen sie immer in beträchtlicher Höhe über dem Spiegel der Flüsse und Seen, im letzteren an den Südabhängen liegen. Der meiste Thee wird an den niederen Hügeln und Bergabhängen gebaut, da die Felder der Ebenen zur Erzielung anderer Producte des Pflanzenbaues dienen. Im Uebrigen gedeiht die Theestaude am besten in feucht warmen Gegenden.

Die Cultur der Theestaude ist in China eine ausserordentlich grosse und es scheint, als ob dieselbe bei vermehrter Theeconsumtion und ohne erhebliche Preiserhöhung des Thees in noch viel bedeutenderem Maasse ausgedehnt werden könnte. Seit der Aufhebung des Privilegiums der ostindischen Compagnie und seit der Eröffnung der fünf Häfen in China ist der Theeabsatz ein viel grösserer geworden und doch sind die Theepreise nicht in die Höhe gegangen, sondern wurden sogar etwas herabgedrückt<sup>2)</sup>.

Die Einsammlung<sup>3)</sup> der Theeblätter geschieht gewöhnlich vier Mal im Jahre. Die erste Ernte, welche bei Beginn des Frühjahrs vorgenommen wird — die Chinesen halten den fünften April für den zur Theeernte geeignetsten Tag<sup>4)</sup> — liefert den besten Thee, die letzte den schlechtesten. Nach den verschiedenen Angaben wird bei der Abnahme der Blätter auch noch Rücksicht genommen auf ihr verschiedenes Alter; je nach ihrem Stande an der Pflanze ob oben, in der Mitte oder unten sollen sie zur Bereitung der verschiedenen Theesorten dienen; die an der Spitze des Strauches abgenommenen Blätter, welche die Knospenlage erst kurz verlassen haben, liefern die feinste Theesorte<sup>5)</sup>. Je trockener das Wetter bei der Theeeinsammlung ist,

<sup>1)</sup> Fortune a. a. O. Vol. I, p. 224; Vol. II, p. 67 u. 217. — Vergl. Siebold, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 45. — <sup>2)</sup> Scherzer a. a. O. S. 263. — <sup>3)</sup> Siebold a. a. O. S. 46. — <sup>4)</sup> v. Bibra, die Genussmittel u. der Mensch S. 44.

<sup>5)</sup> Da es festgestellt ist (Liebig, Naturgesetze des Feldbaues S. 366), wie sehr die Blätter, je nach ihrer Entwicklung in dem Gehalte an den einzelnen Aschenbestandtheilen — und sicherlich auch in ihrem organischen Bestande — von ein-

desto leichter gelingt die nachherige Zubereitung zur Handelswaare und desto besser wird ihre Qualität. Nie nimmt man an einem Tage mehr Blätter ab, als man an demselben noch verarbeiten kann.

Nach der Einerntung der Blätter beginnt deren Zubereitung, das Trocknen (*poey*) und das Rösten (*tschao*). Zu diesen beiden Operationen gesellt sich noch bei der Handelswaare das Beduften (*hwa-hiang* englisch: *scenting*) des fertigen Thees und das Färben der grünen Sorte.

Wie schon erwähnt kann sowohl der schwarze als auch der grüne Thee durch die geeignete Behandlung aus denselben Blättern bereitet werden. Die in den verschiedenen Theilen Chinas hierzu angewandten Methoden sind in manchen Punkten von einander verschieden, und hieraus erklärt sich das verschiedene Aussehen und die ungleiche Farbe der einzelnen Theesorten. — Im Nachfolgenden ist die Fabrikation des grünen und schwarzen Thees angegeben <sup>1)</sup>.

Bei der Bereitung des grünen Thees sind die zwei wesentlichsten Punkte: das Erhitzen (Röstprocess) der Blätter, welches fast unmittelbar nach ihrem Einsammeln geschieht, und das rasche Trocknen derselben nach ihrem Kneten und Rollen.

Die frisch von den Theepflanzungen eingebrachten Blätter werden auf Bambusmatten zur oberflächlichen Austrocknung dünn ausgebreitet. Gewöhnlich lässt man sie nur eine sehr kurze Zeit, ein bis zwei Stunden je nach den Witterungsverhältnissen, den trocknenden Einflüssen ausgesetzt. Unterdessen erhitzt man die Röstpfannen über einem gut brennenden Holzkohlenfeuer. Die Blätter werden hierauf portionenweise in die einzelnen Pfannen gebracht und durch beide Hände in fortwährender Bewegung erhalten in der Weise, dass sie immer ihre Lage ändern und hierbei nur kurze Zeit mit den heissen Wandungen der Pfannen in Berührung kommen. Durch die Hitze fangen sie an ein krachendes Geräusch auszustossen, und indem sich viele Wasserdämpfe entwickeln werden sie feucht und welk. In den Pfannen bleiben die Blätter nicht länger als 4 bis 5 Minuten, worauf man sie herausnimmt und schnell auf den Rolltisch bringt.

Der Process des Rollens fängt nun an. Mehrere Arbeiter vertheilen sich an dem Tisch und jeder nimmt so viel Theeblätter als er zwischen beiden Händen pressen kann. Hiedurch erhalten sie die Form eines Ballens, und dieser wird auf dem Arbeitstisch hin- und hergerollt unter fortwährendem starken Zusammendrücken, die Blätter erfahren gleichsam eine Knetung. Der Erfolg dieser Operation ist, dass die Blätter einen Theil ihres Saftes verlieren und eine Drehung in ihrer Form erfahren. Die Blätterballen werden bei dieser Behandlung häufig auseinander geschüttelt und gehen von Hand zu Hand bis zum Oberarbeiter, welcher bestimmen muss ob die Form der Blätter die gehörige Drehung angenommen hat. Ist solches der

---

ander abweichen, so wäre eine genaue chemische Untersuchung in dieser Richtung besonders lehrreich. — Vielleicht könnten auf dem Wege der Aschen-Analyse — das im Texte Angeführte als richtig vorausgesetzt — die besseren und schlechteren Theesorten sehr scharf von einander unterschieden werden.

<sup>1)</sup> Ball, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 234. — Fortune a. a. O. Vol. II, p. 236, — Siebold, a. a. O. S. 44, spricht bei der Bereitung des grünen Thees von der in Japan an manchen Orten üblichen Dämpfung der Theeblätter (durch Wasserdämpfe) vor ihrem Trocknen.

Fall, so nimmt man die Blätter vom Rolltische hinweg und breitet sie auf flachen Bambusmatten aus, bis die ganze vorhandene Menge derselben auf die nämliche Weise behandelt ist. In keinem Falle bleiben sie lange in diesem Zustande liegen; sie kommen wieder in die durch ein gelindes aber stetiges Holzkohlenfeuer erhitzten Pfannen, wobei sie die Arbeiter wie oben angegeben durch ihre Hände in fortwährend rascher Bewegung erhalten. Zuweilen bringt man sie noch zum zweiten Male auf den Rolltisch, um sie wiederholt zu bearbeiten und ihre Form zu verbessern. In 1 bis 1½ Stunden sind die Blätter getrocknet und es ist dann keine Gefahr mehr vorhanden, dass sie ihre Farbe verlieren und schwarz werden; sie haben in diesem Zustande eine mattgrüne Farbe, welche sich übrigens noch später verbessert und voller heraustritt.

Dieses ist der hauptsächlichste Theil der Fabrikation des grünen Thees. Der so bereitete Thee wird zur Seite gelegt bis eine grössere Portion davon fertig ist.

Der nun folgende Theil der Theebereitung ist das Sondern des Thees durch Siebe von verschiedener Weite oder durch Maschinen ähnlich wie unsere Getreidefegemühlen, sowie das Auslesen desselben. Der Thee wird hierdurch theils von Staub und anderen Unreinigkeiten befreit, theils in die verschiedenen Sorten: *twankay*, *hyson skin*, *hyson*, *young hyson*, *gunpowder* etc. gesondert. — Während des Siebprocesses wird der Thee wieder erhitzt; die geringeren Sorten einmal, die feineren drei- bis viermal; hierdurch ist auch die Farbe vollkommen herausgetreten und die feineren Theesorten sind zart blaugrün geworden.

Sehr viele grüne Theesorten sind gefärbt, und man unterscheidet im Handel schon seit langer Zeit zwischen glacirtem (künstlich gefärbtem) und nicht glacirtem Thee; letzterer besitzt seine natürliche Farbe und ist gewöhnlich nur mit etwas gebranntem Gypspulver bestreut<sup>1)</sup>.

Das Färben geschieht am häufigsten mit Berlinerblau und Gyps, zu welchen sich noch an einzelnen Orten Curcumapulver gesellt. Wohl nur in den seltneren Fällen wird zum Färben des Thee statt des Berlinerblaus der Indigo verwendet<sup>2)</sup>.

Der Oberarbeiter der Theebereitungsanstalten leitet die Färbung des Thees selbst. In einem Mörser pulvert man die gehörige Quantität Berlinerblau; zu gleicher Zeit brennt man eine Portion Gyps in dem zum Rösten des Thees angefachten Holzkohlenfeuer. Das Brennen des Gypses dient dazu ihn leichter pulvern zu können, wahrscheinlich aber auch noch um durch das Bepudern des Thees mit gebranntem Gyps die ihm etwa noch anhängende Feuchtigkeit zu entfernen und ihn so für den Seetransport geeigneter zu machen. Nach dem Pulvern des Gypses mischt man ihn mit Berlinerblau und zwar zu etwa 3 Theilen des letzteren 4 Theile Gyps. Man erhält so ein hellblaues Pulver, welches für den Gebrauch fertig ist. Das Färben geschieht während der letzten Röstung und zwar fünf Minuten zuvor, ehe man

<sup>1)</sup> Warrington, Mem. and Proc. of the Chem. Soc. II, p. 73; Dingler's polyt. Aourn. Bd. XCII, S. 272; Lond. Chem. Soc. Quarterly Journ. Vol. IV, p. 252 auch Jnnal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, 228. — <sup>2)</sup> Warrington, Chem. Gaz. 1852, p. 238. — Bonplandia Nr. I, 1853; N. Repert. f. Pharm. Bd. II, 63.



den Thee aus der Pfanne entfernt. Das Färbepulver giebt der Oberarbeiter hinzu, indem er mit einem kleinen porcellanen Löffel eine Portion davon über die gerollten Blätter einer jeden Pfanne schüttet; die Arbeiter wenden dann die Blätter mit beiden Händen um und vertheilen so die Farbe gleichmässig darüber. Die verwendete Menge des Farbmittels ist nicht sehr bedeutend; auf hundert Pfund Thee kommt etwas mehr als ein halbes Pfund Berlinerblau und Gyps<sup>1)</sup>.

Zum Färben des Thees verwendet man in China zwei Sorten Berlinerblau; die eine ist die gewöhnliche; die andere, welche hauptsächlich im Norden Chinas angewendet wird, ist von einer blässern — wahrscheinlich durch Kaolinbeimischung — aber nichts desto weniger sehr schönen Farbe. In Canton wird dem Gyps und Berlinerblau noch Curcumpulver zugesetzt, welches man in Hwuy-chow nicht verwendet. Dass wirklich zum Theefärben die angeführten Substanzen hauptsächlich verwendet werden, haben Warrington's Analysen der von Fortune im Jahre 1851 zur Industrieausstellung nach London eingeschickten Proben bewiesen<sup>2)</sup>.

Nur den für den Handel bestimmten Thee färben die Chinesen<sup>3)</sup>. Der Grund ist leicht einzusehen; der gefärbte Thee wird von den Kaufleuten wegen seines besseren Aussehens nicht allein verlangt, sondern es werden auch höhere Preise für ihn bezahlt. Die Chinesen selbst erkennen an, dass der Thee ohne die färbenden Zusätze viel besser sei, sie trinken daher auch nie gefärbten Thee.

Bei der Bereitung des schwarzen Thee<sup>4)</sup> sind folgende Momente zu berücksichtigen. Man breitet die Blätter nach dem Einsammeln aus und lässt sie einige Zeit liegen; hierauf werden sie herumgeschüttelt, bis sie weich und welk geworden, und dann auf Haufen geschichtet, wodurch sie eine Erhitzung eine Art Fermentation erleiden. Alles dieses geschieht vor dem Rösten, dann folgt dieses selbst — seine Dauer beträgt einige Minuten; hierauf werden die Blätter gerollt, nach diesem einige Stunden dem trocknenden Einflusse der Luft ausgesetzt und endlich vollkommen über Holzkohlenfeuer ausgetrocknet. — Das vollständige Verfahren zur Bereitung des schwarzen Thees ist das nachfolgende:

Die von den Pflanzen eingebrachten Blätter werden gleich denen zur Bereitung des grünen Thees auf grossen Bambusmatten ausgebreitet und bleiben so eine bis zwei Stunden liegen. Hat man die Blätter jedoch Abends eingeerntet, so lässt man sie bis zum nächsten Morgen ausgebreitet. Nach dieser Zeit nehmen die Arbeiter die Blätter hinweg und werfen sie mit beiden Händen in die Höhe, wodurch sie getrennt wieder niederfallen; gleichzeitig schlägt man sie mit beiden Händen gelinde. Dieses Verfahren wird eine beträchtliche Zeit hindurch fortgesetzt und zwar so lange bis die Blätter weich und welk geworden sind; sie werden dann in Haufen geschichtet und bleiben so eine Stunde oder länger liegen. Es tritt hierbei eine Oxydation ein, die Blätter fangen an sich zu erhitzen sie schwitzen, werden weich

<sup>1)</sup> Fortune, a. a. O., Vol. II, p. 68. — Beim Färben mit Indigo soll man auf 20 Pfd. Thee 1 Esslöffel voll Gyps ebensoviel Gelbwurzel und 2 bis 3 Löffel voll Indigo nehmen. (Bonplandia 1853 Nr. I.) — <sup>2)</sup> Warrington, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 230. — <sup>3)</sup> Fortune a. a. O. Vol. II, p. 70. — <sup>4)</sup> Fortune a. a. O. Tom. II. p. 238. — Warrington a. a. O. S. 233. — Siebold a. a. O. S. 47.

und feucht, verbreiten einen angenehmen Geruch und erfahren durch diesen Fermentationsprocess eine halbe Veränderung in der Farbe, sie werden braun. — Die darauf folgende Behandlung ist dieselbe wie bei Bereitung des grünen Thees; die Blätter röstet man etwa fünf Minuten unter fortwährender Bewegung in einer eisernen Pfanne und rollt sie dann auf dem Rolltische. Nach diesem breitet man sie dünn auf Sieben aus und bringt sie an die Luft. Zu diesem Zwecke sieht man an der Fronte aller um den Hügel stehenden Theehütten Rahmen von Bambusrohr (Bambusgatter). Die Blätter bleiben so über drei Stunden dem Einflusse der Luft überlassen, jedoch werden während dieser Zeit die Siebe von den Arbeitern in fortwährend drehender Bewegung gehalten, und ebenso werden die Blätter zwischen den Händen gerollt und beständig wieder von einander getrennt. Die beste Witterung für diesen Theil der Operation ist ein schöner trockener Tag, an welchem die Sonne nicht zu helle scheint.

Die Blätter haben nun bedeutend an Feuchtigkeit und Volumen verloren; sie kommen wieder in das Arbeitslocal und zum zweiten Mal drei bis vier Minuten hindurch in die Röstpfanne, um dann wieder herausgenommen und gerollt zu werden wie zuvor. — Während dieser Zeit sind die Holzkohlenfeuer in gehöriger Weise angefacht und ein röhrenartiger Korb, eng in der Mitte und weiter an beiden Enden, wird über das Feuer gebracht. Der Korbcylinder ist an beiden Enden offen, aussen mit Papier überzogen,  $2\frac{1}{2}$  Fuss hoch und sein Durchmesser beträgt in der Mitte  $1\frac{1}{4}$  Fuss, an beiden Enden aber  $1\frac{1}{2}$  Fuss. Etwa 14 Zoll über dem Feuer sind in dem Korbe Querhölzer angebracht, auf welche man ein Sieb lässt, das mit einer etwa 1 Zoll dicken Lage Blätter bedeckt ist. Nach fünf bis sechs Minuten, wobei die Blätter sehr sorgfältig beobachtet werden, nimmt man sie vom Feuer hinweg und rollt sie zum dritten Male. Die Blätterballen, wie sie aus den Händen der Arbeiter kommen, werden dann auf Haufen geschichtet und liegen gelassen, bis der gesammte Vorrath auf diese Weise behandelt ist. Sie kommen dann noch einmal auf Siebe, werden dem Feuer ausgesetzt wie vorher und das Rollen wiederholt sich zum vierten Male. Die Blätter haben nun eine dunkle Farbe angenommen.

Es ist bei der Röstoperation nothwendig, dass die Blätter sorgfältig von Staub und kleinen Bruchstücken befreit sind; wäre dieses nicht der Fall so würden diese Unreinigkeiten durch die Maschen des Siebes ins Feuer fallen und die gebildeten brenzlichen Producte das feine Aroma des Thees verderben. Nachdem die Blätter wie oben angegeben behandelt sind, bringt man sie in dicken Lagen auf die Siebe der über Holzkohlenfeuer stehenden Körbe, wobei der Arbeiter die Mitte des Siebes von den Blättern befreit, um so gleichsam einen Schornstein für die Verbrennungsgase und erhitzte Luft herzustellen. Man bedeckt den Korbcylinder mit einem flachen Deckelgeflechte und lässt das Ganze unter gehöriger Beaufsichtigung und Vorsicht bis zur völligen Trocknung über dem gelinden Holzkohlenfeuer. Dann und wann wühlen die Arbeiter den beinahe fertigen Thee mit ihren Händen um, damit er allseitig eine möglichst gleichförmige Erhitzung erfährt. Die schwarze Farbe ist nunmehr sehr schön zum Vorschein gekommen, dunkelt aber später noch nach und vervollkommnet sich bedeutend.

Die Nachprocesse als: Sieben, Weglesen, Reinigen des fertigen Thees sind dem Vertrauen der Arbeiter anheimgegeben. — Weiber

und Kinder sind in grosser Anzahl beschäftigt die gelben und braunen Blätter sowohl als auch die Stiele auszulesen, während durch das Sieben und die Putzmühlen der Thee von Staub befreit und in die einzelnen Sorten gesondert wird. Besonders sucht man den Caper herauszubringen. Wahrer Caper<sup>1)</sup> ist für schwarzen Thee dasselbe was Kaiser- und Schiesspulverthee für den grünen. Er nimmt nämlich durch die Behandlungsweise eine runde schrotartige Form an und man kann ihn dadurch von den anderen Blättern leicht durch Sieben oder die Worfelmaschine (eine Art Putzmühle) trennen. Irrig glaubte man bisher, dass unter den grünen Theesorten der Kaiser- und Schiesspulverthee, unter den schwarzen der Caper dadurch gewonnen würde, dass man jedes Blatt einzeln mit der Hand drehe; ein solches Verfahren würde diese Sorten selbstverständlich noch viel theurer machen.

Jede Theeernte soll 70 Proc. Orange-Peko, 25 Proc. Souchong und nur 5 Proc. Caper geben, allein den letzteren weiss man durch viele Manipulationen zu vermehren. Die bei der Theebereitung sich ergebenden Abfälle überlässt man gewöhnlich zu geringem Preis den ärmeren Classen; jedoch wird auch häufig der Theestaub mit Gummi zu Teig geformt und unter dem Namen Lie-thee (*gum and dust*) verkauft<sup>2)</sup>. Gegen diese Fälschungen ist in der That der hohe Theezoll, wenn auch sonst vielfach schädlich, ein gutes Mittel.

Es ist hier noch das Verfahren anzuführen, welches die Chinesen anwenden, um den Thee zu parfümiren. Nur die Theesorten erfahren solche Behandlung, welche für den auswärtigen Handel bestimmt sind.

Nach Fortune<sup>3)</sup> werden zum Theeparfümiren die Blüthen folgender Pflanzen verwendet; sie sind hier in der Reihenfolge aufgeführt, wie sie von den Chinesen für diesen Zweck am meisten geschätzt werden.

1. Riech-Rose (*Tsing moi-qui-hwa*),
2. oder 3. Volle Pflaumenblüthen (*Moi-hwa*),
2. *Jasminum Sambac* Linn. (*Mo-le-hwa*),
2. oder 3. *Jasminum paniculatum* Roxb. (*Sieu-hing-hwa*),
4. *Aglaia odorata* (*Hemistemma*), (*Lan-hwa* oder *Yu-chu-lan*),
5. *Olea fragrans* Vahl. (*Kwei-hwa*),
6. *Citrus Aurantium* Linn., Orangeblüthe, (*Chang-hwa*),
7. *Gardenia florida* Linn. (*Pack-sema-hwa*).

Die Blütenmenge, welche auf dieselbe Quantität Thee genommen wird, ist verschieden; so kommen auf 100 Pfd. Thee z. B. 40 Pfd. Blüten von Orange, 100 Pfd. von *Aglaia*, 50 Pfd. von *Jasm. Sambac*, 10 Pfd. von *Jasm. panic.* gemischt mit 40 Pfd. von *Jasm. Samb.* Der *Kwei-hwa* (*Olea fragrans*) wird gewöhnlich als besonderer Wohlgeruch dem Hyson Peko beigefügt.

Ehe man die Blüten dem Thee beimischt, und dieses geschieht hauptsächlich mit den Orangeblüthen, werden sie ausgelesen, d. h. von den Staubgefässen und kleineren Blumenblättern befreit, um sie so, nachdem sie mit dem Thee in Berührung waren, desto leichter durch Sieben wieder von ihm trennen zu können. Die Jasminblüthen kom-

<sup>1)</sup> Der Caper ist durch die vielen Verfälschungen, denen er unterworfen war, etwas in Verruf gekommen; jedoch erscheint er in neuerer Zeit ziemlich unverfälscht wieder im Handel. — <sup>2)</sup> Fortune, Pharm. Journ. and Transact. (1855), Vol. XV, p. 112. — <sup>3)</sup> Athenaeum, 21. Juli 1855; Pharm. Journ., Vol. XV, p. 111; N. Repert. f. Pharm., Bd. IV, S. 541.



men gewöhnlich nicht im entwickelten Zustande zum Thee, sondern als Knospen; sie entfalten sich dann während ihrer Berührung mit demselben.— Die frischen Blüthen bleiben 12 bis 24 Stunden mit dem getrockneten Thee zusammen. Die Feuchtigkeit, welche der Thee hierdurch annimmt, muss natürlich wieder entfernt werden; dieses geschieht über schwachem Holzkohlenfeuer auf Sieben in den cylindrischen Trockenkörben.

Der durch die Blüthen dem Thee mitgetheilte Wohlgeruch tritt erst nach einigen Wochen recht hervor; er haftet je nach der Qualität der Blüthen ein bis sechs Jahre. Von den Ausländern ist besonders der Thee geschätzt, welcher mit Sieu-hing parfümirt ist.— Canton ist der Hauptstapelplatz von solchem parfümirten Thee und gewöhnlich kaufen ihn die fremden Kaufleute unter dem Namen „parfümirter Orange-Peko“ und „parfümirter Caper“.

Scherzer <sup>1)</sup> bestätigt das soeben angegebene Verfahren über das Beduften des Thees, jedoch unterscheidet sich seine Angabe in einem wesentlichen Punkte. Nach ihm wird der Thee einfach dadurch parfümirt, dass die zugehörige Quantität Blüthen 24 bis 48 Stunden neben die vollkommen trockenen Theeblätter gelegt wird.— Hinsichtlich der Blüthen selbst führt er an: ihre Gewinnung bilde einen eigenen Culturzweig in der Umgebung von Canton, und die Blüthen selbst seien ausserordentlich kostspielig; ein Picul (59,4 Kilo.) derselben soll 15 bis 18 Dollars (zu 2 Fl. 30 Kr. österr. W.) ja manchmal bis gegen 30 Dollars kosten. Es erscheint daher Scherzer die Meinung vollkommen gerechtfertigt, welche behauptet, dass der auf die angeführte Weise parfümirte Thee mit grösseren Mengen gewöhnlichen Thees vermischt werde; dieses sei um so wahrscheinlicher als man mit 60 Pfd. parfümirten Thee, indem man sie weiteren 100 Pfunden nicht parfümirtem beimische, denselben den Wohlgeruch ohne merkliche Schwächung mittheilen könne.

Der chinesische Thee gelangt von seinen Erzeugungsortern, wo er von Unterhändlern den einzelnen Farmern abgekauft wird, nach grösseren Stapelplätzen, um daselbst von den Kaufleuten aufgekauft und nach den beiden Ausfuhrhäfen Canton und Schanghae gebracht zu werden <sup>2)</sup>. Der Transport von den Erzeugungsortern nach diesen Stapelplätzen geschieht durch Träger, welche je nach der Feinheit der Sorte entweder nur eine Kiste oder mehrere gleichzeitig fortzuschaffen haben. Die feineren Sorten dürfen nämlich auf ihrem Transporte nicht auf die Erde gestellt werden, um sie vor Feuchtigkeit und Aufsaugung fremder Gerüche zu schützen. Der Arbeiter muss sie daher, ohne sie abstellen zu dürfen, bis zu dem betreffenden Platze tragen <sup>3)</sup>.

Die weitere Sortirung, die Parfümierung etc. erfahren sie dann noch an den Ausfuhrorten selbst.

<sup>1)</sup> Scherzer a. a. O. S. 262.

<sup>2)</sup> Fortune a. a. O., Vol. II, p. 222. Fortune spricht S. 224 von der Bedeutung der Stadt Hokow oder Hohow für den Theehandel, wenn einmal China für den Fremden völlig offen ist. In dieser Stadt werden sich die Kaufleute hauptsächlich niederlassen, denn Hokow ist nicht allein für das schwarze sondern auch für das grüne Theeland ein Centralpunkt; mit gleicher Leichtigkeit gelangt man von ihr aus nach Woo-e-shan und Ning-chow als auch nach dem grünen Theelande von Mo-yuen und Hwuy-chow.— Hokow liegt an dem sich in den Poyang-See ergiessenden Flusse King-Keang zwischen 29° 54' nördl. Br. und 116° 18' östl. L.

<sup>3)</sup> Fortune a. a. O., Vol. II, p. 223.

Wie bereits erwähnt sind die zwei Hauptsorten des Thees: die grüne und die schwarze; diese selbst zerfallen wieder in zahllose Untersorten<sup>1)</sup>, die je nach der Gegend, der Lage der Theefelder, der Zeit der Einsammlung, der Entwicklungsstufen der Blätter, der Art und Weise der Zubereitung oder je nach den Producenten die verschiedensten Namen tragen. Im Handel selbst unterscheidet man die Untersorten hauptsächlich nach der Zeit der Einerntung und der Entwicklung der Blätter, ferner nach der Drehung derselben d. h. ob sie besser oder schlechter gerollt sind. Die jüngeren zarteren und feinen Theeblätter rollen sich nämlich sehr gut zusammen und ein gut gerolltes Blatt ist daher immer das Zeichen einer feineren Theesorte. Ausserdem unterliegen auch die gehörig gerollten Blätter weniger dem Verderben, verlieren schwerer ihren Geruch und eignen sich überhaupt viel besser zum Transporte. Es kommt ferner auf Farbe und Geruch der Blätter bei der Sortirung an. — Zur Erkennung der einzelnen Theesorten wird die Form der bei Bereitung des Theeaufgusses sich aufrollenden Theeblätter sowie die Farbe, der Geruch und Geschmack des Aufgusses berücksichtigt.

Man unterscheidet auch noch den Karavanentheee, welcher aus China auf Landwegen über Russland oder durch die Türkei nach Europa kommt. Es dürften wegen der Kostspieligkeit des Landtransports nur die besseren Theesorten einen solchen Weg machen. Im Uebrigen ist es ein nicht begründetes Vorurtheil, dass eine und dieselbe Sorte Thee, welche auf dem Landwege zu uns gebracht wird, besser erhalten sein soll als wenn sie ihren Weg auf der See zurücklegt.

Die nach Europa kommenden Theesorten aus Java und Ostindien (der Java- und Assamthee) erfahren an ihren Erzeugungsortern die gleiche Zubereitung wie in China und führen auch dieselben Namen<sup>2)</sup>.

Im Ganzen genommen kommen die feinsten Theesorten nicht nach Europa<sup>3)</sup>; dieselben müssen, ob sie nun auf dem Land- oder Seewege transportirt werden, immer sehr scharf ausgetrocknet sein. Dieses darf aber bei den feineren Theesorten nicht geschehen, sie würden dadurch ihre vortreffliche Beschaffenheit verlieren. Rechnet man zu der leichten Verderbniss durch den Transport noch die fabelhaften Preise dieser feinen Theesorten, so ist leicht zu begreifen, warum die Kaufleute einen solchen risicanten Handel unterlassen.

Die wichtigsten im Handel vorkommenden Sorten sind vom schwarzen Thee der Peko (Pakho, Pekao<sup>4)</sup>), oft noch nicht vollkommen entfaltete Blätter der ersten Ernte, der Länge nach gerollt, mehr schwärzlich grau als braun, an der Spitze mit feinen weissen Haaren versehen. Die sehr jungen Blätter gleichen dünnen silberhaarigen Fäden; ausgelesen bilden sie die sogenannten Theeblumen. Der Aufguss ist gelb angenehm riechend und schmeckend. Man unterscheidet auch

<sup>1)</sup> Ueber die verschiedenen Theesorten bestehen sehr viele Angaben; einzelne mögen hier genügen: Th. Martius Pharmacognosie, Erlangen 1832, S. 162; derselbe, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 235 (die verschiedenen Theesorten der Londoner Weltausstellung). — Bibra, die Genussmittel und der Mensch, Nürnberg 1855, S. 52. — Bonnewyn, Considération sur le thé etc. Gand. 1856.

<sup>2)</sup> Martius Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 236. — <sup>3)</sup> Martius Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 237. — <sup>4)</sup> Die Bedeutung der Namen der verschiedenen Theesorten vergl. Martius Pharmacognosie, S. 163. — Medhurst, China, seine Zustände und Aussichten etc. deutsch bearb., Weise u. Stoppani, Stuttgart. 1840, S. 88; auch Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. IV, S. 866.

einen Orange-Peko, welcher Name sich auf die Farbe bezieht (und hier wieder den parfümirten Orange-Peko); ferner den Hung-muey, schwarzer Peko mit sehr ungleichen Blättern untermischt mit Stengeln und röthlichen Blattstielen.

Die Sorte Congou oder Congo wird nach dem Peko geerntet.<sup>1)</sup> Die Blätter sind dünn kurz schwarzgraulich mit ziemlich vielen Stielen gemischt; der Aufguss dunkelgelblich grün; ist die am meisten verwendete Sorte des schwarzen Thees.

Souchong (Sugon). Die Blätter sind gross, tiefbraun und mit ziemlich vielen hellbraunen Stielen gemischt, gut gerollt. Der Com-poy, die Blätter sind etwas breiter und dicker als die vom Souchong; soll aus den besten und zartesten Blättern der dritten Lese bestehen. — Ning-Yong, breite wenig gerollte Blätter, stärker geröstet als Souchong. Diese Sorte sowie Hou-long (Oolong) sind selten; besonders die letztere verdirbt leicht, da sie wenig geröstet ist. Im Uebrigen ist sie der nachfolgenden Sorte dem Pouchong sehr ähnlich, der aus gut gerollten langen und breiten Blättern mit ziemlich vielen Blattstielen besteht.

Eine sehr theure Sorte ist der Caper, auch schwarzer Schiesspulverthee genannt. Wegen seiner eigenthümlichen Form und seiner Kostspieligkeit ist er vielen Nachahmungen unterworfen und man muss bei seinem Einkaufe vorsichtig sein, um statt seiner nicht Kunstproducte zu erhalten, die nur in ihrem Aeusseren mit dem Caper übereinstimmen und nicht einmal aus Theeblättern bestehen. Bei Bereitung des Theeaufgusses entrollt sich der ächte Caper nur sehr langsam zu kleinen Blättchen.

Die geringste schwarze Theesorte ist der Boheathee (Bou, Bhout). Die Blätter gross grob zusammengeschrumpft, schwärzlich-braun oder schmutziggelb, von geringem Geruch und schwachem Geschmack. Er enthält viele Stiele, zerbrochene und zerriebene Blätter.

Von den grünen Theesorten sind zu nennen: der Hayson (Hyson, Hayswen, Haylan). Lange elliptische gut gerollte Blätter, welche sich bei der Bereitung des Aufgusses ganz entrollen und dann 1 bis 2 Zoll lang und 5 bis 6 Linien breit, eilanzettförmig, auf der oberen Seite kahl, unterseits schwach weichhaarig und am Rande fein sägezähnig sind. Der Geruch dieser Sorte ist angenehm (ähnlich dem von gerösteten Kastanien); die Farbe bläulich grün oder bläulich grau, häufig mit Talk eingerieben, um ihm ein schöneres Ansehen zu geben; stammt von der ersten Lese und ist eine sehr gute grüne Theesorte. — Young Hyson sind die früh eingesammelten zarten gut gerollten kleinen Blätter, sie haben einen Veilchengeruch. Hysonskin, eine Ausschussorte, enthält nur Abfälle von Hyson; unansehnlich und schlecht gerollt. — Gunpowder (Schiesspulverthee, Perlthee) bildet sehr sorgfältig aus den feinsten Blättchen des Hyson gerollte regelmässige staubfreie Kügelchen von dunkelgrüner Farbe. Der Aufguss ist grün-gelb und die Blätter wickeln sich nur langsam auf. Aehnlich ist der Kaiserthee, Imperial, nur noch feiner; er stammt von äusserst gut cultivirten Theestauden, besteht aus den jüngsten Blättchen und ist noch viel sorgfältiger bereitet als der Gunpowder; er kommt nur in

<sup>1)</sup> Die erste Lese heisst Peko, die zweite im Mai gehaltene Souchong, 5 bis 6 Wochen darauf sammelt man Congo; vergl. Bibra a. a. O., S. 54.



den seltensten Fällen nach Europa und dann nur in äusserst geringer Quantität. Der als Imperial bei uns verkaufte grüne Thee ist fast immer nur die beste Sorte vom Gunpowder. — Der Schulang (Tschulan-Soulang) eine feine Sorte, die selten nach Europa kommt, hat einen eigenthümlichen Geschmack und Geruch.

Tonkay (Twankay) stammt von der letzten Lese und ist ähnlich wie der Songlo- oder Singlothee<sup>1)</sup> eine schlechte Sorte. Die Blätter sind gross, schlecht gerollt und missfarbig.

Um ein Bild des verschiedenen Verbrauches der einzelnen Theesorten wenigstens für England zu geben, erwähnen wir die Mengen, welche im Monat Januar 1861 und 1862 in London eingeführt wurden; in ähnlicher Weise verhielt sich die Einfuhr während der übrigen Monate.

	1861	1862	
Bohea . . . . .	2000	—	Pfund <sup>2)</sup>
Congou . . . . .	4681000	7729000	„
Caper . . . . .	—	3000	„
Caper, Scented . . . . .	251000	336000	„
Pouchong . . . . .	—	—	„
Ning-Yong and Oolong . . . . .	151000	192000	„
Souchong and Campoi . . . . .	412000	168000	„
Black Lf. Pekoe and Hung Muey . . . . .	137000	33000	„
Flowery Pekoe . . . . .	13000	162000	„
Orange Pekoe . . . . .	41000	1000	„
Orange Pekoe Scented . . . . .	596000	576000	„
Twankay . . . . .	7000	39000	„
Hyson Skin . . . . .	—	8000	„
Hyson . . . . .	17000	110000	„
Young Hyson . . . . .	99000	618000	„
Imperial . . . . .	8000	78000	„
Gunpowder . . . . .	256000	758000	„
Sorts . . . . .	8000	10000	„
Assam . . . . .	101000	126000	„
Japan . . . . .	—	130000	„
Dust . . . . .	—	—	„
	6780000	11077000	Pfund

Die Theeeinfuhr aus China nach England<sup>3)</sup> betrug in den Jahren 1853 bis 1861 (immer vom Juli angefangen) Pfunde Thee:

<sup>1)</sup> Nach Fortune (a. a. O. Vol. II, p. 66) liefert der in der Provinz Kiang-nan, im Districte Hieu-ning gelegene Sung-lo-Berg — hier soll zuerst ein Kiang-nan-Mann, Namens Ko Ty, von einem Bonzen des Geschlechtes Fo unterrichtet worden sein Thee zu machen, welchem man dann den Namen Sung-lo-Thee gab — höchstens so viel Thee als die auf dem Berge wohnenden Priester für ihren eigenen Bedarf gebrauchen; die im Handel unter dem Namen des Berges vorkommende Sorte ist nicht auf seinen Abhängen gewachsen. — <sup>2)</sup> 112 Pfund Englisch = 50 Kilogramm. — <sup>3)</sup> Im Jahre 1664 schickte die ostindische Compagnie den ersten Thee (2 Pfd.) als Muster an Carl II.; 1667 betrug die Einfuhr 100 Pfd.; ein Jahrhundert später 5 Mill. Pfd. (franz. Ausstellungsbericht von 1862. Fe.).

18 <sup>53</sup> / <sub>54</sub>	18 <sup>54</sup> / <sub>55</sub>	18 <sup>55</sup> / <sub>56</sub>	18 <sup>56</sup> / <sub>57</sub>	18 <sup>57</sup> / <sub>58</sub>
79157700	86678649	90461142	62660616	76333026
	18 <sup>58</sup> / <sub>59</sub>	18 <sup>59</sup> / <sub>60</sub>	18 <sup>60</sup> / <sub>61</sub>	
	66063354	84882020	88434215 <sup>1)</sup>	

Neben dieser bedeutenden Theeeinfuhr nach England gelangen nach Nordamerika <sup>2)</sup> 26 bis 30 Millionen, nach Russland 12 bis 14 Millionen, nach Holland 2 bis 3 Millionen, nach dem Zollvereine etwa 3 Millionen Pfund Thee im Jahre. Diesen Bedarf deckt China so gut wie allein, und denkt man sich hierzu noch seinen eigenen colossalen Theeverbrauch — er soll jährlich 800 Millionen Pfund betragen — so erhält man ein Bild von der Grösse der chinesischen Thee-production <sup>3)</sup>.

Der Thee ist zahlreichen Verfälschungen <sup>4)</sup> unterworfen. Man vermischt ihn häufig mit den ähnlich zubereiteten Blättern <sup>5)</sup>, z. B. der Ulmen, Weiden, Schlehen u. s. f.; oder man sucht auf sein Aussehen zu wirken, indem man ihn wie beschrieben grün färbt, mit Graphit Talk etc. bestreut und einreibt. Bezüglich der Färbemittel sei hier noch bemerkt, dass E. Marchand Chrom und Blei in manchen Theaschen gefunden hat. Günther führt kohlenaures Kupfer als Färbemittel an, und Warrington bestätigt für einen Fall die Verwendung von Kupferpräparaten zum Grünfärben des Thees. In Manchester nämlich verwandelte man unter Anwendung eines solchen Präparates einen *Scented Caper* in *Gunpowder* und mischte ihn anderer unverfälschter Waare bei. — Eine Verfälschung, welche früher in ausgedehntem Maasse in England betrieben wurde — im Jahre 1843 bestanden daselbst acht Fabriken zu diesem Zweck — war das Verarbeiten der gebrauchten Theeblätter. Man kaufte dieselben auf und bereitete sie ganz nach chinesischer Art zu grünem und schwarzem Thee. Die Verfälschungen gehen jedoch noch viel weiter. In sehr vielen Fällen bringt man Producte unter dem Namen Thee in den Handel oder mischt sie den verschiedenen Theesorten in grösseren Quantitäten bei, welche gar nicht aus Theeblättern bestehen, sondern Kunsterzeugnisse sind und aus Theestaub, Sand und Schmutz nebst einem Bindemittel (Kleister

<sup>1)</sup> Davon war in den beiden letzten Jahren 62 bis 64 Mill. Pfd. also etwa  $\frac{3}{4}$  der Gesamteinfuhr Congo, das ist also für den Consum besonders in England die Hauptsorte. Im Ganzen kommen etwa 77 Mill. Pfd. schwarzer Thee auf 7 bis 10 Mill. grüner Thee (franz. Ausstellungsbericht von 1862. Fe.)

<sup>2)</sup> Von Juli 1861 bis Januar (incl.) 1862 wurden von China nach England eingeführt 50230000 Pfund; in derselben Zeit des Jahres 18<sup>60</sup>/<sub>61</sub> hingegen 47107000 Pfund. Nach America kamen in demselben Zeitraum 18<sup>61</sup>/<sub>62</sub> 9213000 Pfund, 18<sup>60</sup>/<sub>61</sub> 14139000; die geringere Einfuhr im Jahre 18<sup>61</sup>/<sub>62</sub> findet ihre Erklärung in den zur Zeit in America herrschenden politischen Verhältnissen.

<sup>3)</sup> Die Gesamtausfuhr von Thee aus China soll 1850 etwa 122 Mill., 1860 über 134 Mill. Pfd. betragen haben; ausserdem soll die Production in Indien 1860 auf etwa 3 Mill., in Java auf über 2 Mill. Pfd. gestiegen sein. (Franz. Ausstellungsbericht von 1862. Fe.)

<sup>4)</sup> E. Marchand, Journ. de chim. méd. 1844, p. 22; Pharm. Centralbl. 1844, Nro. 28. — Günther, Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 279; jedoch soll sowohl der schwarze als auch der grüne Thee in seiner Asche einen kleinen Kupfergehalt constant zeigen. — Warrington, Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 272; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 228; Chem. Gaz. 1852, p. 238; Ueber Theeverfälschungen überhaupt vergl. N. Report. f. Pharm. Bd. II, S. 63.

<sup>5)</sup> Ueber sogenannte Theesurrogate s. Bibra a. a. O. S. 85. Theinhaltige Blätter sind die der Ilexarten *I. paraguayensis* (Paraguaythee) und *I. aquifolium* (nach Mohl) und die Caffeeblätter (Stenhouse).

aus Reis) geformt sind. Dieses Product wird schon in China angefertigt, und die Chinesen nennen es Lie-Thee, Lügenthe, die Engländer *gun and dust*. — Auch von Seidenwürmerexcrementen wurde schon gesprochen. Uebrigens sind derartige Erzeugnisse leicht daran zu erkennen, dass sie beim Uebergiessen mit heissem Wasser sich nicht zu Blättern entrollen.

Warrington hat durch seine Untersuchungen sehr viel zur Bekanntwerdung der Theeverfälschungen beigetragen. Aus seiner bezüglichen Abhandlung seien hier noch die Aschenprocente von echten, von verfälschten und geradezu falschen Theesorten angeführt:

<i>Gunpowder</i> aus Java enthielt . . . . .	5,0	Proc.	Asche
<i>Gunpowder</i> der East India Company enthielt . . . . .	5,0	„	„
<i>Kemaon Hyson</i> enthielt . . . . .	6,5	„	„
<i>Assam Hyson</i> enthielt . . . . .	6,0	„	„
<i>Scented Caper</i> enthielt . . . . .	5,5	„	„
<i>Lie Gunpowder</i> Nro. 1 enthielt . . . . .	34,0	„	„
„ „ „ 2 „ . . . . .	45,5	„	„
<i>Lie Flower Caper</i> enthielt . . . . .	37,5	„	„
Mischungen mit Sorten von <i>Lie tea</i> Nro. 1 enthielt	22,5	„	„
„ „ „ „ „ 2 „ . . . . .	11,0	„	„

Am wenigsten verfälscht ist der schwarze Thee; von 35 Proben fand man 23 echt und 12 verfälscht. Die echten Sorten waren *Congou* und *Souchong*; die verfälschten vornehmlich: die wohlriechenden *Pekos* und der *Caper* oder *Black Gunpowder*.

Ueber die chemische Beschaffenheit des Thees liegt eine Anzahl Arbeiten vor, welche jedoch keineswegs den Gegenstand erschöpfen. Die Analysen von Mulder beziehen sich im Wesentlichen auf die organischen Bestandtheile des Thees; Aschenanalysen verschiedener Sorten sind unter Horsford's Leitung von Spooner, Tevis, Hague und Homer ausgeführt worden. Ebenso hat Lehmann die Aschenbestandtheile des wässerigen Theeextractes bestimmt, sowie die Extractmenge selbst. Ausser diesen Analysen besitzen wir noch eine Anzahl anderer Bestimmungen, welche einzelne Bestandtheile des Thees betreffen.

Mulder <sup>1)</sup> untersuchte grünen und schwarzen Thee aus China und Java. Er fand den Wassergehalt der vier von ihm untersuchten Proben fast gleich, durchschnittlich 4 Proc., während Péligré <sup>2)</sup> in den grünen Sorten einen durchschnittlichen Gehalt von 10 Proc. und in den schwarzen von 8 Proc. fand.

In 100 Theilen getrocknetem Thee fand Mulder:

<sup>1)</sup> Mulder, Poggend. Annal. Bd. XLIII, S. 161 u. 672; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 314. — <sup>2)</sup> Péligré, Compt. rend. T. XVII, p. 107; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 358.



	Chinesischer Thee		Javanischer Thee	
	<i>Haysan</i> (grüner)	<i>Congo</i> (schwarzer)	<i>Haysan</i> (grüner)	<i>Congo</i> (schwarzer)
Aetherisches Oel . . . . .	0,79	0,60	0,98	0,65
Blattgrün . . . . .	2,22	1,84	3,24	1,28
Wachs . . . . .	0,28	—	0,32	—
Harz . . . . .	2,22	3,64	1,64	2,44
Gummi . . . . .	8,56	7,28	12,20	11,08
Gerbstoff . . . . .	17,80	12,88	17,56	14,80
Thein . . . . .	0,43	0,46	0,60	0,65
Extractivstoff . . . . .	22,80	19,88	21,68	18,64
Extractabsatz <sup>1)</sup> . . . . .	—	1,48	—	1,64
Extrat durch Salzsäure	23,60	19,12	20,36	18,24
Albumin . . . . .	3,00	2,80	3,64	1,28
Faser . . . . .	17,08	28,32	18,20	27,00
Asche . . . . .	5,56	5,24	4,76	5,36

Die Extractmengen, welche Mulder durch viermaliges Auskochen der Theeblätter mit Wasser erhielt, betrugen bei sechs Sorten schwarzen Thees von China zwischen 29,0 und 36,7 Proc., bei denselben Sorten aus Java zwischen 33,9 und 41,1 Proc.; bei sechs Sorten grünen Thees von China zwischen 35,3 und 44,4 Proc., dieselben aus Java zwischen 34,0 und 45,7 Proc. — Nach Pélégot<sup>2)</sup> enthielten im Mittel 100 Thle. getrockneter schwarzer Thee 38,4 bis 43,2 und 100 Thle. getrockneter grüner Thee 43,4 bis 47,1 Proc. in Wasser lösliche Stoffe. Wurde der wässerige Theeauszug zur Trockne verdampft, so hinterliess er einen chocoladebraunen Rückstand von bedeutendem Stickstoffgehalt. — Lehmann<sup>3)</sup> behandelte 100 Thle. Souchongthee mit siedendem Wasser und erhielt 15,5 Proc. trockenes Extract worin 3,06 Gewichtstheile Asche.

Das ätherische Theeöl erhält man entweder durch Destillation des Thees mit Wasser (Frank<sup>4)</sup>), oder durch Ausziehen desselben mit Aether (Mulder). Im letzteren Fall wird der ätherische Auszug bei 25° C. destillirt, das Destillat vollständig entwässert zuletzt mit Chlorcalcium, und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das ätherische Oel zurückbleibt. — Das so erhaltene Theeöl ist citronengelb, hat ein geringeres specif. Gewicht als das Wasser, erstarrt leicht, verharzt schnell an der Luft und besitzt den Geruch und Geschmack des Thees in einem hohen Grade. Seine Wirkung erstreckt sich auf das Nervensystem<sup>5)</sup>, es erregt Schwindel Kopfschmerz und Zittern; in Verbindung mit Gerbstoff soll es jedoch, nach Mulder, nur harn- und schweisstreibend wirken. — Es ist noch unentschieden, ob das ätherische Oel in den frischen Theeblättern präexistirt, oder ob es erst bei seiner Bereitung zur Handelswaare erzeugt wird. Letzteres nimmt Rochleder an. Selbstverständlich müssen sich auch die ätherischen Oele der parfümirten und nichtparfümirten Theesorten in chemischer und physiologischer Beziehung von einander unterscheiden.

<sup>1)</sup> Von Mulder Apothem Farbstoff des schwarzen Thees genannt; über die Bildung desselben s. Warrington, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 233 (nach ihm unlöslicher oxydirter Extractivstoff). — <sup>2)</sup> Pélégot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 360. — <sup>3)</sup> Lehmann chemische Briefe von Liebig, 4. Aufl. Bd. II, S. 182. — <sup>4)</sup> Frank, Berl. Jahrb. 1798, S. 164. — <sup>5)</sup> Ueber die Wirkung des Theeöls auf die Nervensubstanz, vergl. die Ansicht Bibra's, Die Genussmittel und der Mensch, S. 81.

Die stickstoffhaltigen Substanzen des Thees sind Thein und Legumin (Casein). — Das Thein wurde von Oudry 1827 entdeckt; es ist identisch mit dem Caffein (wie Jobst und Mulder fast gleichzeitig zeigten s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 636). Die Angaben über die Menge an Thein in den einzelnen Theesorten sind nichts weniger als übereinstimmend; Mulder fand in 100 Thln. *Haysan* von Java 0,60, von China 0,43 Proc.; in 100 Thln. *Congo* von China 0,46 und von Java 0,65 Proc. Thein. Nach Stenhouse enthielten an Thein:

Grüner Haysan-Thee <sup>1)</sup>	. . . . .	1,05 Proc.	
Schwarzer Congo-Thee	. . . . .	1,02 „	
„ Assam- „	. . . . .	1,37 „	
Wohlfeiler grüner Twankay-Thee	0,98	„	
Wohlfeiler schwarzer Bohea-Thee <sup>2)</sup>	0,70	„	
Schwarzer Thee <sup>3)</sup>	. . . . .	2,0	„ { durchschnittlicher Gehalt nach Th. Graham, Dugall Campbell u. Stenhouse
Derselbe	. . . . .	2,13	„ { nach neuerdings angestellten Versuchen.
Schwarzer Remaon-Thee (Himalaya-Thee <sup>4)</sup> )	. . . . .	1,9	„

Nach Pucetti<sup>5)</sup> liefert der grüne Thee weniger Thein als der schwarze; aus grünem Thee wurden 0,82 und aus schwarzem 1,16 Proc. erhalten; eine andere Sorte schwarzer Thee gab 0,9 und *Congo* 2,55 Proc. — Péligré<sup>6)</sup> wies die grössten Mengen Thein nach. Durch ein unvollkommenes Verfahren erhielt er aus 100 Thln. Thee folgende Mengen:

<i>Hyson</i>	. . . . .	2,40 Proc.
„ andere Sorte	. . . . .	2,56 „
Mischung aus gleichen Theilen <i>Gunpowder</i> ,		
<i>Hyson</i> , <i>Caper</i> , <i>Pekoe</i> und Kaiser Thee	. . . . .	2,70 „
<i>Gunpowder</i>	. . . . .	4,1 „
„ andere Sorte	. . . . .	3,5 „

Nach einer vollkommeneren Methode gaben ihm 100 Thle. *Gunpowder* 6,21 Proc. Thein (3,84 kristallisirten freiwillig aus der eingedampften Lösung, 2,37 Proc. erhielt er durch Ausfällen der Mutterlauge mit Gerbsäure).

Während Stenhouse in einem schwarzen Remaon-Thee 3,5 Proc. Stickstoff angiebt, enthält nach Péligré (bei 110° C. getrocknet):

<i>Pekoe</i>	. . . . .	6,58 Proc.
<i>Gunpowder</i>	. . . . .	6,15 „
<i>Souchong</i>	. . . . .	6,15 „
<i>Assam</i>	. . . . .	6,10 „

Das wässerige Extract von 100 Thln. getrocknetem *Gunpowder* gab 4,30, von grünem *Souchong* 4,70 Proc. Stickstoff. Die Stickstoffmengen des wässerigen Auszugs gehören also fast ganz dem Thein an. — Die durch heisses Wasser erschöpften Theeblätter enthielten getrocknet noch 4,46 (*Souchong*) und 4,30 Proc. (*Gunpowder*) Stickstoff, welche zu den im wässerigen Auszuge erhaltenen Mengen hinzuaddirt so ziemlich dem Stickstoffgehalte der ganzen Blätter entsprechen. — Die durch Wasser erschöpften Blätter enthalten Casein in unlöslicher Ver-

<sup>1)</sup> Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 366. — <sup>2)</sup> Ebend. Bd. XLVI, S. 227. — <sup>3)</sup> Ebend. Bd. LXXXIX, S. 245. — <sup>4)</sup> Ebend. Bd. CII, S. 126. — <sup>5)</sup> Pucetti, Cimento T. I, p. 118; Pharm. Centralbl. 1855, S. 919. — <sup>6)</sup> Péligré a. a. O. S. 361.

bindung mit Gerbsäure; durch alkalisches Wasser kann dasselbe löslich gemacht werden. 100 Thle. Thee im gewöhnlichen Zustande würden 12 bis 14 Proc. Casein enthalten <sup>1)</sup>. Nach Péligot würden also geben:

100 Theile *Gunpowder*

Wasser	. . . . .	10		
Extract	. . . . .	47	mit	$\left\{ \begin{array}{l} \text{flüchtigem Oel} \quad 0,5 \\ \text{Thein} \quad . . . \quad 6,0 \end{array} \right.$
Erschöpfte Blätter	. . . . .	43	mit Casein	. . . . . 12,0

100

100 Theile *Souchong*

Wasser	. . . . .	8		
Extract	. . . . .	43	mit	$\left\{ \begin{array}{l} \text{flüchtigem Oel} \quad 0,5 \\ \text{Thein} \quad . . . \quad 6,0 \end{array} \right.$
Erschöpfte Blätter	. . . . .	49	mit Casein	. . . . . 14,0

100

In der Weise wie der Thee gewöhnlich genossen wird — als Aufguss nämlich — bleibt das Legumin unbenutzt in dem Blätterrückstande zurück. Bei einigen Völkern des mittleren und nördlichen Asiens, den Mongolen und verwandten Stämmen, ist jedoch der Thee weniger ein Genussmittel als vielmehr ein Nahrungsmittel. In China bereitet man unter dem Namen Tafel-, Ziegel- oder Backsteinthee <sup>2)</sup> (russisch *Kirpitschnoi Tschai*) ein Product, dessen sich diese Völker bedienen. Es besteht aus schlechten Theesorten, aus Abfällen und Stielen der besseren Sorten u. s. f., welche für sich oder viel häufiger unter Zusatz von Ochaen- und Schafblut in Kuchenform gepresst werden. Zur Bereitung werden die Kuchen zerrieben, mit Wasser gekocht, welchem man Kochsalz und Asche oder ein anderes alkalisches Salz (zum Löslichwerden des Legumins) zugesetzt hat, um dann das Ganze unter Zusatz von Mehl und Fett gleichsam als dünne Brühe zu geniessen <sup>3)</sup>.

Die Gerbsäure <sup>4)</sup> der Theeblätter, die Theegerbsäure, ist identisch mit der Galläpfelgerbsäure. Mulder stellte sie dar, indem er das ätherische Extract des Thees mit gut ausgekochtem Wasser behandelte und den Auszug unter der Luftpumpe austrocknete. Sie wird auf diese Weise fast farblos erhalten und ist in ihren Eigenschaften von der Gerbsäure der Galläpfel nicht zu unterscheiden. — Stenhouse hielt die Theegerbsäure für einen eigenthümlichen Gerbstoff verschieden von dem der Galläpfel; neben ihr sollte sich noch eine geringe Menge Gallussäure in den Theeblättern finden. — Rochleder wies die Identität der Theegerbsäure mit Galläpfelgerbsäure nach. Die zur Analyse dienende Säure erhielt er durch Fällen einer siedend heissen Abkochung der Theeblätter mittelst Bleizuckerlösung, Zersetzen des im Wasser vertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des die Gerbsäure (sowie etwas Boheasäure und eine geringe Menge einer anderen krystallisirten Säure, welche übrigens keine Gallussäure war) enthaltenden Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure. Die mit wenig Wasser erhaltene Lösung des Rückstandes wird nach dem Schüt-

<sup>1)</sup> Bezüglich des Stickstoffgehaltes der im Handel befindlichen Theesorten kommt natürlich sehr viel auf das Alter und die Entwicklungsstufe der Theeblätter an, aus welcher die Sorten bereitet wurden. — <sup>2)</sup> Rehmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 229. — <sup>3)</sup> Vergl. auch Péligot a. a. O. S. 365. — <sup>4)</sup> Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 202.



teln mit Aether aufs Neue im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft und so die Gerbsäure als schwach gelbgefärbte adstringirende Masse erhalten. Aus ihrer procentischen Zusammensetzung berechnete Rochleder die von Liebig aufgestellte frühere Formel der Galläpfelsäure:  $C_{18}H_8O_{12}$ . Zur weiteren Bestätigung wurde auch noch eine siedend heisse Lösung der erhaltenen Gerbsäure mit einer kochenden Bleizuckerlösung im Ueberschusse gefällt. Der Niederschlag enthielt 64,0 Proc. Bleioxyd. Rochleder entdeckte ausserdem im Thee noch die leicht oxydable Boheasäure (s. d. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 256) und zwei andere Säuren, deren Natur nicht näher festgestellt werden konnte, weil sich nur sehr wenig davon im Thee vorfindet.

Die Angaben über die Gerbsäuremengen im Thee sind äusserst verschieden. Davy <sup>1)</sup> fand im grünen Thee 8,5 Proc., Frank 34,6 (?) Proc., Mulder beinahe 18 Proc.; der schwarze Thee enthielt nach Davy 10 Proc., nach Frank 40,6 (?) Proc. und nach Mulder zwischen 13 und 15 Proc.

Aus 1000 Thln. Thee erhielt Rochleder einen Theil der Boheasäure.

Die Aschenprocente der unverfälschten käuflichen Theesorten betragen zwischen 4,73 bis 6,5 Proc. Die Aschenbestimmungen von Warrington und Mulder wurden im Voranstehenden schon angegeben. — Hinsichtlich der einzelnen Aschenbestandtheile zeichnet sich der Thee besonders durch seinen hohen Eisengehalt so wie durch seinen Gehalt an Mangan aus. Fleitmann <sup>2)</sup> bestimmt die Mengen Eisen und Mangan im Theeaufguss, und fand in einem aus 70 Grm. Pekoe-Thee bereiteten Aufguss 0,104 Grm. Eisenoxyd und 0,20 Grm. Manganoxydul. Nach Lehmann enthielt die Asche des Theeaufgusses 0,71 Manganoxyd; 100 Theile Souchong-Thee gaben aber 15,53 Theile trockenes Extract, welches beim Verbrennen 19,69 Proc. Asche hinterliess.

Die nachfolgenden Analysen geben ein Bild von der Zusammensetzung der Theeasche. I. und II. Analysen der Asche von „Souchong“ nach Spooner; III. von „Oolong“ nach Tevis; IV. von „Young Hyson“ nach Hague; V. von „Ning Young“ nach Homer <sup>3)</sup>; VI. trockenes wässeriges Extract von „Souchong-Thee“ nach Lehman <sup>4)</sup>.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI. <sup>5)</sup>
Aschenprocente der trockenen Substanz	5,48	6,11	5,14	5,94	4,73	19,69
100 Thle. Asche enthalten:						
Natron . . . . .	25,46	1,70	40,00	9,26	12,88	5,03
Kali . . . . .	3,70	44,96	12,38	38,95	28,38	47,45
Magnesia . . . . .	9,59	8,41	6,17	6,79	—	6,84
Kalk . . . . .	11,36	8,77	7,68	8,17	8,39	1,24
Eisenoxyd . . . . .	8,42	6,80	7,18	4,75	19,31	3,29
Manganoxyd . . . . .	—	—	—	—	—	0,71
Phosphorsäure . . . . .	12,62	11,46	8,26	16,64	17,44	9,88
Schwefelsäure . . . . .	10,14	6,96	8,27	4,89	4,76	8,72
Kieselsäure . . . . .	16,04	8,79	7,81	10,89	5,59	2,31
Kohlensäure . . . . .	—	—	—	—	—	10,09
Chlornatrium. . . . .	2,40	2,15	2,25	4,66	3,25	3,62

<sup>1)</sup> Mulder a. a. O. S. 161 u. 672. — Stenhouse Lond. Edinb. and Dubl. phil. Mag. 1848, p. 331; Centralbl. 1843, S. 849. — Davy. Philos. Transact. 1803, p. 268. — <sup>2)</sup> Fleitmann, Chem. Briefe v. Liebig, 4. Aufl. Bd. II, S. 182. — <sup>3)</sup> Die Analysen I. bis V. wurden unter Horsford's Leitung ausgeführt, Sillim. Americ. Journ. of Science and Arts [2.] Vol. XI, p. 249. — <sup>4)</sup> J. Lehmann, Chem. Briefe v. Liebig, 4. Aufl. S. 182. — <sup>5)</sup> Die Asche enthielt 1,09 Proc. Kohle u. Sand.

Die physiologische Wirkung des Thees — als Theeaufguss — sein Einfluss auf den Stoffwechsel hängt im Wesentlichen ab: von seinem Gehalt an Thein, ätherischem Oel, Gerbstoff und den anorganischen Bestandtheilen <sup>1)</sup>. — Im Allgemeinen kann angeführt werden, dass der Thee auf das Nervensystem wirkt; in gehörigem Maasse getrunken steigert er die Gehirnthätigkeit, der Gedankengang wird geordneter und ein gewisses geistiges Wohlbehagen tritt ein; im Uebermaass getrunken bewirkt er Schlaflosigkeit, Unruhe welche sich bis zur Angst steigern kann, Zittern, krampfhaftige Zufälle u. s. f. Er vermehrt ausserdem die Herzthätigkeit, die Harnabscheidung und die Hauttranspiration und erhöht die peristaltischen Bewegungen der Eingeweide <sup>2)</sup>. — Hinsichtlich seines Einflusses auf den Stoffwechsel soll er denselben, nach den Versuchen von Böcker <sup>3)</sup>, verlangsamen. Die Versuche, welche dieser Forscher an sich selbst anstellte, dauerten 7 Tage zu je 24 Stunden. Bei gemischter Kost und bei Aufnahme von 1260 Grm. Wasser entleerte er in 24 Stunden 35,194 Grm. Harnstoff; trank er selbst bei höherem Körpergewicht und mehr Bewegung statt des Wassers die gleiche Menge kalten Theeaufguss, so schied er nur in 24 Stunden 34,221 Grm. Harnstoff aus; auch als Böcker bei seinen Versuchen mit Thee nach Bedürfnisse ass, war die Harnstoffausscheidung eine verminderte. Ausserdem fand er, dass durch den Theegenuss die Menge der ausgeschiedenen Fäces eine kleinere wird. — C. G. Lehmann <sup>4)</sup> beobachtete, dass kurz nach der Aufnahme von 5 bis 10 Gran Thein, unter allgemeiner Aufregung und bedeutender Steigerung der Herzthätigkeit die Harnstoffausscheidung grösser war. Da das Thein im Blute rasch umgesetzt wird und sich nicht wieder im Harne findet, so lässt Lehmann unentschieden, ob die Vermehrung des Harnstoffs sich von der Zersetzung des Theins oder vom Ergriffen-sein des Gesamtorganismus ableite.

Eine ausgedehnte um Täuschungen vorzubeugen einige Zeit dauernde Versuchsreihe über die Wirkungen des Thees auf den Stoffwechsel wäre sehr am Platze. Um so mehr da Voit <sup>5)</sup> neuerdings durch seine Versuche über den Einfluss des in gewisser Beziehung dem Thee ähnlich wirkenden Caffees auf den Stoffwechsel zu einem anderen Resultate gekommen ist als Jul. Lehmann <sup>6)</sup>. Nach Letzterem wird die Harnstoffabscheidung bei Caffee-genuss vermindert, der Stoffwechsel verlangsamt, während nach den Versuchen von Voit hierbei die Harnstoffabscheidung sich eher vermehrt als vermindert.

Eigentliche allgemein gebräuchliche Surrogate <sup>7)</sup>, wie Cichorien und ähnliche für Caffee, giebt es beim Thee kaum; man nimmt wohl statt Thee die Blätter von Erdbeeren, Himbeeren, Heidelbeeren, Weissdorn, Schlehen, von Rosen, von *Myrica Gale*, die Blätter und Stengel von Kirschen, die Samen von Hagebutten (diese müssen stark ausgekocht

<sup>1)</sup> Liebig (Chem. Briefe, 4. Aufl. Bd. II, S. 182.) sagt über den Eisengehalt des Theeaufgusses: „Wir geniessen in dem Thee ein Getränk, welches den wirkenden Bestandtheil der wirksamsten Mineralquellen enthält, und so gering auch die Menge Eisen sein mag, die man täglich darin zu sich nimmt, so kann dieselbe auf die vitalen Vorgänge nicht ohne Einfluss sein.“

<sup>2)</sup> Liebig, Chem. Briefe, 4. Aufl. Bd. II, S. 183. — <sup>3)</sup> Böcker, Archiv f. wiss. Heilk. 1853, Bd. I, S. 2. — <sup>4)</sup> C. G. Lehmann, Lehrb. d. physiolog. Chemie, Leip. 1853, Bd. I, S. 151. — <sup>5)</sup> Voit, Untersuchungen über den Einfluss des Kochsalzes, des Caffees und der Muskelbewegungen auf den Stoffwechsel. München 1860. — <sup>6)</sup> J. Lehmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 205. — <sup>7)</sup> Vergl. Bibra: Genussmittel, S. 85.

werden) u. a. m. Diese Substanzen bilden aber doch nicht eigentliche Handelsartikel wie die Caffeesurrogate. (Fe.)

Ueber die Bedeutung des Theegetränkes gleichsam als Ergänzungsmittel der gewöhnlichen für manche Zwecke des Organismus offenbar unzureichenden Lebensmittel vergl. Knapp's Chemische Technologie, Braunschweig 1848, Bd. II, S. 84. Z.

Theegerbstoff s. S. 647.

Theeöl, ätherisches, s. S. 645.

Theeöl, fettes<sup>1)</sup>, ein in China gebräuchliches fettes Oel; es soll nach Thomson aus den Samen von *Thea*- und *Camellia*-Arten durch Auspressen gewonnen werden. Es ist blassgelb, geruchlos, hat ein specif. Gewicht von 0,92, ist unlöslich in Alkohol schwer löslich in Aether.

Theer, *goudron, tar*. Ein braunschwarzes dickflüssiges Liquidum von ölicher Beschaffenheit; sein Geruch ist nicht angenehm und oft wie beim Torftheer und thierischen Theer selbst höchst unangenehm. Er ist ein Gemenge der verschiedensten Verbindungen und bezüglich seiner Darstellung das Product der trockenen Destillation organischer Stoffe und bituminöser Fossilien<sup>2)</sup>. Ueber die Bildung des Theers bei der trockenen Destillation d. h. über die Bildung der ihn constituirenden einfachen chemischen Verbindungen ist nur sehr wenig Thatsächliches festgestellt. Wir verweisen in dieser Beziehung auf den Artikel: trockene Destillation (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 410 und auf die einzelnen Art. wie Holz, Steinkohlen etc.). Hier sei nur angeführt, dass selbst sehr einfache chemische Verbindungen beim Erhitzen theerartige Flüssigkeiten liefern. Besonders ist in dieser Beziehung die von Magnus beobachtete Theerbildung durch starkes Erhitzen von ölbildendem Gas zu nennen<sup>3)</sup>.

Die Beschaffenheit des Theers und die Verbindungen, welche er enthält, werden in der Hauptsache immer abhängen von der Natur der zur Theerbildung verwendeten Stoffe, sowie von dem bei seiner Gewinnung angewendeten Temperaturgrade. Die Beschaffenheit desselben wird demnach eine andere sein bei Zucker und Holz als bei den aus der Holzfaser entstandenen Fossilien oder den thierischen Substanzen. So zeigt der pflanzliche Theer eine saure, der Steinkohlentheer und der thierische stark alkalische Reaction. Im Uebrigen haben jedoch die verschiedenen Theersorten viele Bestandtheile mit einander gemein wenn auch in relativ sehr verschiedener Menge.

Die Hauptgruppen der in den Theeren vorkommenden organischen Stoffe sind flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aether, Säuren, Basen, nebst unbestimmten brennzlichen Producten und harzartigen Körpern. Letztere enthält vorzüglich der bei der Rectification des Theers zurückbleibende Rückstand (bei pflanzlichem Theer: Pech, bei Theer aus Steinkohlen und Torf: Asphalt genannt). In den bei wiederholter Destillation des Theers zuerst übergehenden flüchtigen Producten welche leichter als Wasser sind befinden sich die leichtflüch-

<sup>1)</sup> Journ. de chim. méd. 1837. T. XIII, p. 409.

<sup>2)</sup> Bergtheer wird ein natürlich vorkommendes Product genannt, welches die Farbe und Consistenz des gewöhnlichen Theers hat. Man vgl. Handwörterb. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 965.

<sup>3)</sup> Magnus: Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XC, S. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 349.



tigen flüssigen Kohlenwasserstoffe sowie Alkohol- und Aetherarten, während die schwerer flüchtigen Oele vorzugsweise Säuren und Basen, und die zuletzt erhaltenen Antheile derselben die festen Kohlenwasserstoffe enthalten. Der Theerantheil, welcher zurückbleibt wenn etwas mehr als die Hälfte überdestillirt ist, bildet eben das Pech oder den Asphalt. Selbstverständlich ist die Trennung der einzelnen Stoffreihen in den genannten Destillationsantheilen nicht entfernt eine absolute.

Zur Scheidung <sup>1)</sup> der den Theer bildenden Bestandtheile verfährt man im Allgemeinen so, dass man den Theer durch fractionirte Destillation wie angeführt vorerst in mehrere Theile zerlegt und diese wiederholt fractionirt. Die erhaltenen einzelnen Destillate werden mit verdünnten Säuren oder mit Salzsäuregas und dann mit Wasser behandelt, hierauf successive mit concentrirter Schwefelsäure, mit verdünnten und concentrirten Alkalien, und nach jedesmaligem Behandeln gut mit Wasser gewaschen. Durch neues Fractioniren, Temperaturniedrigung, Ueberführung in Brom- und Nitroverbindungen u. s. f. werden die einzelnen chemischen Verbindungen des Theers rein erhalten.

Das Fractioniren hat den Zweck die Antheile der flüchtigen Theerbestandtheile von constantem oder in engen Grenzen liegendem Siedepunkte zu gewinnen. Es ist selbstverständlich, dass eine fractionirte Destillation zur Scheidung da vollkommen nutzlos ist, wo der Siedepunkt sich fortwährend und stetig ändert, oder die Siedepunkte der einzelnen Verbindungen sehr nahe bei einander liegen. — Die Behandlung mit verdünnten Säuren, oder wie es Hofmann that, durch Einleitung von Salzsäuregas soll die basischen Körper aus den Oelantheilen entfernen. Durch die geeignete Verfahrungsweise werden die erhaltenen Salze getrennt und die einzelnen Basen dann geschieden. — Die concentrirte Schwefelsäure verkohlt und zerstört viele unbestimmte brenzliche Producte und das hiervon befreite Oel lässt sich nun desto leichter in die einzelnen durch die Säure nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffe u. s. f. sondern. — Die verdünnten Alkalien entfernen die sauren Producte aus den verschiedenen Destillaten. — Die concentrirte Kalilauge geht mit dem Kreosot und dem Phenylalkohol krystallisirte Verbindungen ein und diese können daher auf eine solche Weise getrennt werden.

<sup>1)</sup> Reichenbach, Schweigg. Journ. Bd. LIX, S. 436; Bd. LXI, 175 u. 273; Bd. LXII, S. 46, 129 u. 273; Bd. LXV, S. 595 u. 461; Bd. LXVI, S. 301 u. 345; Bd. LXVII, S. 1, 57 u. 274; Bd. LXVIII, S. 1, 57, 228, 239, 295 u. 351 u. 399; Bd. LXIX, S. 19, 175 u. 241. — Völkel, Pogg. Annal. Bd. LXXXII, S. 496; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 306; Bd. LXXXII, S. 49; Bd. LXXXVI, S. 68 u. 331. — Unverdorben, Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. VIII, S. 297. — Runge, Ebendas. Bd. XXXI, S. 65 u. 513; Bd. XXXII, S. 308 u. 323. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 195; T. LXIV, p. 321. — Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 37. — Mansfield, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 162. — Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 74. — Anderson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 80. — Williams, Quart. Journ. of the Chem. Soc. Lond. T. VII, p. 97; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 467; Chem. Gaz. 1855, p. 401; 1856, p. 261, 283; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 247; Bd. LXIX, S. 355; Philosoph. Mag. [4.], Vol. XIII, p. 134 und Bd. XIV, p. 223; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 126; Ebendas. Bd. CVIII, S. 384. — Church u. Owen, Philosoph. Magaz. [4.], T. XX, p. 110; Chem. Centralbl. 1860, S. 803. — Man vergl. auch die Citate bei Artikel: Beleuchtung, Handw. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 799. — Thenius, Polyt. Centralbl. 1858, S. 253; Chem. Centralbl. 1862, S. 58. — Untersuchungen über thierischen Theer: Unverdorben, Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. VIII, S. 477. — Anderson, Philosoph. Magaz. [3.], T. XXXI, p. 134; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 32 u. Bd. LXXX, S. 44.

Ausserdem reinigt man auch sehr häufig durch Kalilauge oder Kalkmilch die gegen sie indifferenten Oele von harzartigen Stoffen. — Mansfield erhielt durch Erkältung auf  $-10^{\circ}$  bis  $12^{\circ}$  C. aus dem bei  $80^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$  C. siedenden Antheile des leichten Steinkohlentheeröls das Benzol getrennt von den übrigen Kohlenwasserstoffen; es krystallisirte bei dieser Temperatur. — Williams schied eine Reihe von Kohlenwasserstoffen durch Bromiren von solchen ab, die durch Brom keine Veränderung erfuhren. Die bromirten Oele wurden dann mit Natrium behandelt und die Kohlenwasserstoffe durch weitere Destillation getrennt. Ebenso wurden durch Verwandeln in krystallisirbare Nitroverbindungen einzelne Körper von einander getrennt. — Bezüglich der speciellen Methoden zur Darstellung der in den verschiedenen Theer-antheilen enthaltenen chemischen Individuen müssen wir auf die erwähnten Abhandlungen verweisen.

Es kann hier natürlich nicht der Ort sein näher auf die einzelnen Theersorten und ihre Bestandtheile einzugehen; diese sind an den ihnen zukommenden Stellen des Handwörterbuches bereits ausführlich erörtert. Wir beschränken uns daher auf die summarische Aufzählung der in den Haupttheersorten gefundenen Bestandtheile.

Der Holztheer enthält: essigsäures Methyl, Acetone<sup>1)</sup>; Toluol ( $C_{14}H_8$ ), Xylol ( $C_{16}H_{10}$ ), Cumol ( $C_{18}H_{12}$ ), Methol<sup>2)</sup> ( $C_{18}H_{12}$ ), Eupion<sup>3)</sup>, Paraffin, Naphtalin ( $C_{20}H_8$ ), Parnaphtalin ( $C_{30}H_{12}$ ), Chrysen ( $C_{12}H_4$ ), Pyren ( $C_{30}H_{12}$ ), Reten ( $C_{30}H_{16}$ )<sup>4)</sup>, Kreosot, Carbolsäure ( $C_{12}H_6O_2$ ), Cresol ( $C_{14}H_8O_2$ ); Kapnomor, Picamar<sup>5)</sup>, Pittakall<sup>5)</sup>, Cedriret<sup>5)</sup>, Pyroxonthogen. — Im Steinkohlentheer sind ausser den Bestandtheilen des Holztheers noch enthalten: Propyl ( $C_{12}H_{14}$ ), Butyl ( $C_{16}H_{18}$ ), Amyl ( $C_{20}H_{22}$ ), Caproyl ( $C_{24}H_{26}$ ), Benzol ( $C_{12}H_6$ ), Parabenzol isomer mit Benzol, Caproylen ( $C_{12}H_{12}$ ), Oenanthylen ( $C_{14}H_{14}$ ), Brunol- und Rosolsäure, Methylamin ( $C_2H_5N$ ), Aethylamin ( $C_4H_7N$ ), Propylamin ( $C_6H_9N$ ), Butylamin ( $C_8H_{11}N$ ), Amylamin ( $C_{10}H_{13}N$ ), Anilin ( $C_{12}H_7N$ ), Pyridin ( $C_{10}H_5N$ ), Picolin ( $C_{12}H_7N$ ), Lutidin ( $C_{14}H_9N$ ), Collidin ( $C_{16}H_{11}N$ ), Parvolin ( $C_{18}H_{13}N$ ), Chinolin (Leucolin) ( $C_{18}H_7N$ ), Lepidin ( $C_{20}H_9N$ ), Cryptidin ( $C_{22}H_{11}N$ ), Coridin ( $C_{20}H_{15}N$ ), Rubidin ( $C_{22}H_{17}N$ ), Viridin ( $C_{24}H_{19}N$ ), Pyrrol ( $C_8H_5N$ ). — Torf- und Braunkohlentheer stehen in ihrer Zusammensetzung zwischen dem des Holzes und der Steinkohlen. Im Torftheer ist ausser den flüchtigen Basen des Steinkohlentheers als: Pyridin, Picolin, Lutidin etc. noch die organische Basis Cespitin ( $C_{10}H_{13}N$ ) enthalten. — Schiefertheer: die flüchtigen Oele destilliren zwischen  $80^{\circ}$  bis  $300^{\circ}$  C. Es sind zum grössten Theile Kohlenwasserstoffe von der Formel  $nC_2H_2$ . Das Ampelin, eine dem Kreosot ähnliche Substanz, ist in dem Destillationsantheile enthalten, welcher zwischen  $200^{\circ}$  bis  $280^{\circ}$  C. übergeht. — Der thierische Theer

<sup>1)</sup> Ueber Mesit vergl.: Reichenbach, Schweigg. Journ. Bd. LXIX. S. 175; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 298; — Weidmann u. Schweizer, Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XLIII, S. 593; Bd. XLIX, S. 135 u. 293; Bd. L, S. 265. — Sangaletti u. Strecker, Lieb. org. Chem. S. 1278. — Völkel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 63 u. 331.

<sup>2)</sup> Gemisch verschieden flüchtiger Oele Siedepunkt zwischen  $160^{\circ}$  bis  $265^{\circ}$  C. vergl. Völkel a. a. O. — <sup>3)</sup> Nach Völkel ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe des leichten Theeröls. — <sup>4)</sup> Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 388. — Fritzsche, Ebendas. Bd. CIX, S. 250. — <sup>5)</sup> Völkel konnte diese von Reichenbach als Bestandtheile des Holztheers aufgeführten Körper nicht aus demselben erhalten.

enthält: Ammoniakbasen und zwar ausser den bei dem Steinkohlentheer aufgeführten noch das Caproylamin ( $C_{12}H_{15}N$ ), ferner die Pyridinbasen und Pyrrolbasen: Er enthält ausserdem Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, sowie Oele welche zur Classe der Nitrile gehören.

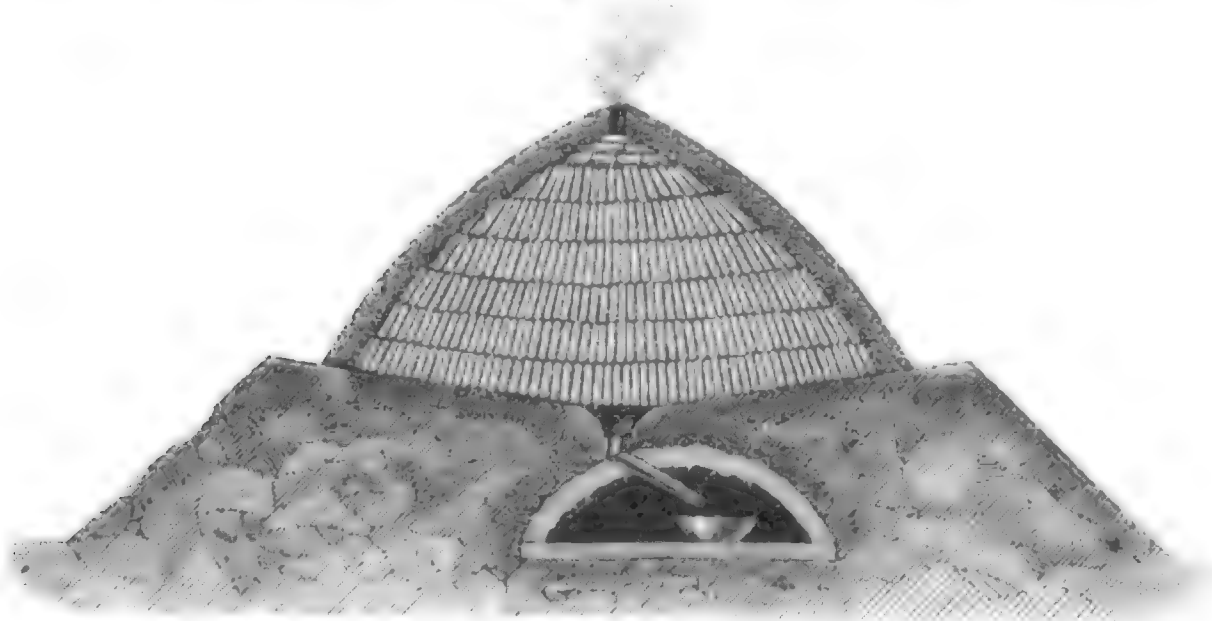
Die Basen etc. in den verschiedenen Theersorten sind an Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure gebunden.

Die Gewinnung des pflanzlichen Theers bezeichnet man vorzugsweise mit dem Namen der Theerschwelerei. Das hierzu hauptsächlich verwendete Material ist harzreiches Holz. Die Mengen Theer, welche das Buchenholz oder überhaupt die harten Hölzer sowie die Birkenrinden liefern, sind gegenüber den Theermengen welche aus den Nadelhölzern gewonnen werden verschwindend klein. — Die Theerschwelerei geschieht theils in Meilern, theils in Gruben oder in den Theerschwelöfen. In neuerer Zeit wird dieselbe rationell in geschlossenen eisernen cylinderförmigen etc. Gefässen vorgenommen.

Zu einer guten Ausbeute an Theer gehört die richtige Auswahl der Hölzer; je harzreicher diese sind desto besser; besonders die der Fichten- und Kiefernarten eignen sich sehr gut zur Schwelerei; freilich liefern auch sie je nach ihren einzelnen Organen nach ihrem Alter dem Standorte und den klimatischen Verhältnissen unter denen sie gewachsen, eine verschiedene Ausbeute. Die höchste wird aus den älteren Wurzelstöcken erhalten. In der Wurzel concentrirt sich gleichsam das Harz, und selbst in den vom Baume abgehauenen und aus der Erde nicht herausgenommenen findet diese Harzvermehrung noch einige Jahre hindurch statt. In gleicher Weise ist das Kernholz des Stammes viel vortheilhafter zur Theergewinnung als das der andern Theile des Baumes. Bei der Zubereitung des Holzes zur Schwelerei werden die angefaulten Stellen ausgehauen, und nach der Reinigung von den anhängenden Schmutz- und Erdtheilchen dasselbe in 3- bis 4 zoll dicke Stücke gespalten. Auf die Länge dieser Stücke kommt es nicht an.

Die Ausführung der Theerschwelerei in Meilern ist sehr alt, und so irrationell auch das Verfahren ist kommt es doch wegen seiner leichten Ausführbarkeit in holzreichen Gegenden — wie z. B. in manchen Gegenden von Russland — noch sehr häufig zur Anwendung. Die Meiler sind hierbei, nach Hessel <sup>1)</sup>, oft von ausserordentlicher Grösse

Fig. 49.



<sup>1)</sup> Hessel, vergl. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 374.



und werden pro Meiler mit 40 bis 90 Cubikklafter (1 Cubikklafter 813 engl. Cubik-Fuss) Holz beschickt.

Die Meiler haben die Form der Zeichnung; in der Mitte des Bodens befindet sich eine Oeffnung von einem halben Fuss Durchmesser eine hölzerne Röhre führt von ihr die flüchtigen Destillationsproducte nach aussen in hohle Baumstämme. Das Kienholz wird im Meiler aufrecht übereinander gestellt. Den Meiler bedeckt man mit Stroh, Moos u. s. f., dann einige Zoll hoch mit Sand oder trockener Erde. Die Schwelung wird natürlich von oben nach unten geleitet und das Hauptaugenmerk hierbei ist die gehörige Beaufsichtigung des Brandes. Das Holz soll immer in Gluth sich befinden, aber dem Entflammen soviel wie möglich vorgebeugt werden. Man sucht dieses zu erreichen, indem fortwährend die durch das Schwinden entstehenden Oeffnungen in der Bedeckung des Meilers in gehöriger Weise verstopft werden. Die Dauer einer Schwelung beträgt je nach der Grösse des Meilers oft bis gegen vier Wochen.

Die Grubentheerschwelerei gehört gleichfalls zu den ältesten Gewinnungsmethoden des Theers. Sie wird noch jetzt häufig in Schweden und Russland angewendet und besonders auch in kleinen Gruben zur Gewinnung des Birkentheers<sup>1)</sup>, Deggut oder Doggert, welcher in der Juftenlederfabrikation eine Rolle spielt. Der Boden zur Anlage der Grube soll locker, die Lage derselben an einem geschützten Hügel- oder Bergabhänge sein. Die Grube ist nach unten kegelförmig verjüngt und am Boden derselben ein Gefäss angebracht, die sogenannte Grubenschüssel, welche sich genau an seine Wandungen anschliesst. Sie ist mit einem Roste bedeckt und steht mit einem nach Aussen mündenden Rohre in Verbindung; dieses führt den Theer aus der Grube. Nach dem Vollsetzen der Grube mit Schwelholz wird dieselbe mit Rasen bedeckt, oben angezündet und durch stellenweises Hinwegnehmen des Rasens das Feuer in einer Weise regulirt, dass das Holz nicht in hellen Brand geräth sondern in die zur langsamen von oben nach unten fortschreitenden Schwelung nothwendige Gluth.

Der gewöhnlich zur Theerschwelerei verwendete Ofen besteht aus zwei ineinandergeschachtelten Cylindern, welche man im Walde selbst aus Lehm erbaut. Der innere Cylinder ist der eigentliche Theerofen; er ist nach unten verjüngt und auf dem Boden mit einer durch einen Rost bedeckten und durch eine Röhre nach Aussen mündenden Theerschüssel versehen. Der Ofen selbst hat zwei Oeffnungen, oben das Setzloch und unten das Kohlenloch; nach seinem Füllen mit Schwelholz werden die beiden Oeffnungen luftdicht verschlossen. Dieser Ofen ist mit einem Mantel (dem äusseren Cylinder) überwölbt. Ausser dem Setzloch und Kohlenloch sind in dem äusseren Cylinder unten noch einige Schürflöcher und oben ein Rauchfang angebracht. In den Raum zwischen dem inneren und äusseren Cylinder kommt das Feuer, welches zur Schwelung des im inneren Cylinder befindlichen Holzes dient<sup>2)</sup>.

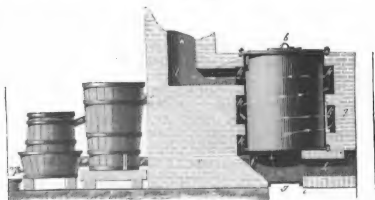
<sup>1)</sup> Handwörterb. 2. Aufl. II, 1, S. 1104.

<sup>2)</sup> Das bei der Theerschwelerei des Holzes zuerst Ausfliessende wird Theergalle genannt. Es ist Holzessig auf welchem sich nach einiger Zeit der sogenannte weisse Theer abscheidet. Die nun folgende Flüssigkeit ist consistenter und mehr gefärbt; sie sondert den gelben Theer ab. Das danach folgende dickflüssige schwarze Liquidum ist der eigentliche Theer. Durch Destillation erhält man aus dem weissen und gelben Theer das Kienöl oder Krummholzöl; zurück bleibt das weisse Pech.

In neuerer Zeit verfährt man zur Theerbereitung viel rationeller; durch geeignete Oefen und Destillationsgefäße sucht man die Theerausbeute soviel als möglich zu erhöhen und lässt ausserdem keines der Nebenproducte ungenützt verloren gehen. Die Theerdestillation geschieht hier, indem man das Theergut in grosse eiserne Gefäße bringt, welche mit einem System von Kühlvorrichtungen in Verbindung stehen. Die Destillationsgefäße werden durch eine selbständige Feuerung erhitzt, und diese wird bei manchen Einrichtungen durch die bei der Destillation entweichenden Gase zum Theile gespeist. Die in den Kesseln zurückbleibende Kohle kann entweder zur Heizung der Destillationsgefäße verwendet, oder viel rentabler an Metallarbeiter abgesetzt werden. Knapp<sup>1)</sup> beschreibt eine solche Einrichtung und Fig. 50 stellt sie dar.

Der Raum, worin sich das zu verkohlende Holz befindet, ist ein eiserner Kasten von 80 bis höchstens 140 Cubikfuss Inhalt. Er sitzt auf einer Rostfeuerung, deren Züge spiralförmig um die Seitenwände des Kastens herumlaufen, um dann in den Schornstein zu münden. Bei *b* ist die Einsatzthür, das Rohr *c* führt alles Flüchtige anfangs durch den Kühlapparat *d*, leitet von da die verdichteten Dämpfe in die Vor-

Fig. 50



lage *e*, über welcher dasselbe, bei *f*, mit einem Seitenrohr versehen ist, welches die Gase zu ihrem Bestimmungsorte, dem Feuerherd, führt. Wenn das im Beginn in *g* angezündete Keisigfeuer den Kasten zum Glühen gebracht hat, so fangen mit dem ersten Dampfe schon brennbare Gase an zu erscheinen; sobald diese sich mehren öffnet man den Hahn bei *o*, um sie in das Feuer einstreichen zu lassen, welches nun lediglich dadurch ohne Nachschüren unterhalten wird. Nach etwa 16 Stunden löscht man das Feuer durch Absperren der Gase, lässt erkalten und zieht die Kohlen.

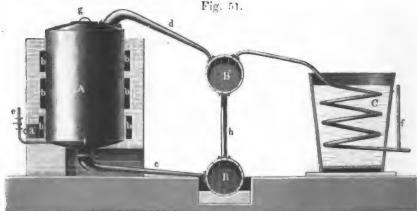
Man kann natürlich mehrere solcher Destillationsgefäße in einem Ofen vereinigen, und Hessel<sup>2)</sup> hat in neuester Zeit in Russland derartige Anlagen gemacht, welche sich trefflich bewähren sollen. Er nennt sein Verfahren: „Die Holzverkohlung, Theergewinnung, etc. in

<sup>1)</sup> Knapp, Chemische Technologie, Bd. I, S. 38.

<sup>2)</sup> Hessel, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 379.

Thermokesseln.“ Fig. 51 ist der Seitendurchschnitt eines solchen Kessels mit den Condensatoren.

Fig. 51.



Der Kessel *A* ist von  $\frac{1}{4}$  Zoll starkem Eisenblech construiert und hat  $3\frac{1}{4}$  Arschinen<sup>1)</sup> Durchmesser und  $4\frac{1}{2}$  Arschinen Höhe, also etwas über 400 englische Cubikfuss Inhalt; derselbe ist auf einem Gewölbe aufgestellt, so dass der Boden bis auf einen Fuss im Umkreis frei und der Luft zugänglich ist. *B* und *B'* sind die hölzernen Condensatoren (grosse starke Fässer); *C* ist die Kühlschlange.

Die Feuerung des Kessels geschieht durch einen ihn umgebenden Ofen mittelst drei aufsteigenden Canälen *b* von 6 bis 7 Zoll engl. Weite; dabei ist der Kessel in dem ersten Canale zur Hälfte des ganzen Ganges mit einer Mauer von feuerfesten Backsteinen umgeben, welche die Stärke einer Ziegelbreite hat, um die Verbrennung des Eisens durch die oxydirende Wirkung des Feuers zu verhindern.

*a* ist eine angeschmiedete Röhre zum Herausnehmen der Kohlen; *g* ist das 2 Arschinen weite Mannloch zum Einladen des Materials; Durch die Röhre *c* gelangt der Theer schon im flüssigen Zustande aus dem Kessel in den Condensator *B*; durch die Röhre *d* gehen die Dämpfe Terpentinöl, Holzessig und Gase in den Condensator *B'* und die Schlange *C*. Der sich schon im Condensator *B'* verdichtende Theil fließt durch die Röhre *h* in den unteren Condensator *B*, während die durch die Röhre *c* austretenden Dämpfe aus dem Condensator *B* in den Condensator *B'* und die Schlange *C* aufsteigen. Durch die Röhre *f* treten die nicht condensirbaren Gase in die Luft aus. Durch die Röhre *e* tritt der Wasserdampf in den Kessel zum Löschen der Kohlen. *i* ist ein durchlöcherter eiserner Helm auf der Röhre *c*, um die Verunreinigung dieser Röhre durch Kohlen möglichst zu verhüten. Gewöhnlich sind vier solcher Kessel in einem Ofen vereinigt, zwei derselben münden in eine und dieselbe Kühlvorrichtung. Die Kessel stehen mit einem Dampfkessel in Verbindung, dessen Wasserdämpfe — um einen möglichst continuirlich vor sich gehenden Betrieb zu gestatten — zur Vorwärmung, Austreibung der letzten Theertheile und Löschung der Kohlen dienen. Ueber dem Ofen selbst sind Trockenräume angebracht zur Trocknung des holzessigsäuren Kalks u. s. f. Die vier Kessel verarbeiten in einem Jahr, das Jahr zu 40 Ar-

<sup>1)</sup> 1 Arschine = 0,7112 Meter.



beitswochen gerechnet, 240 Cubikklafter (à 813 engl. Cubikfuss) Holz und liefern im Mittel pro Cubikklafter 2 Fässer (das Fass = 1700 Pfd.) Theer. Zur Beschickung der Kessel wird, nachdem dieselben im Inneren mit Thon ausgeschmiert sind, das Material in 3 bis 4 Zoll dicken Stücken über einander gestellt. Nach dem Einfüllen wird Alles gut verschlossen, mit der Feuerung begonnen und durch gleichzeitiges Einleiten eines Dampfstromes das Holz schnell auf 100° C. erhitzt. Fangen ätherische Oele an zu destilliren, so hört man mit der Einleitung des Dampfes auf, fährt aber fort ein allmählig sich steigendes nicht zu starkes Feuer zu geben. Destilliren keine flüchtigen Producte mehr, so leitet man einige Stunden Wasserdampf durch die Kessel, um die Kohlen rasch zu löschen. Die Producte welche man erhält sind: Theer, Terpentinöl und Holzsäure wenn man Kienholz; Theer und Holzsäure wenn man hartes Holz destillirte. Die gewonnene Holzkohle ist gute schwarze Kohle aber meistens weich. — Als Brennmaterial für die jährlich zu verarbeitenden 240 Cubikklafter Theergut bedarf man etwa 150 Cubikklafter Brennholz. — Hessel glaubt, dass sich seine Theerkessel — deren Inhalt jedoch in diesem Falle nicht mehr als 200 Cubikfuss betragen sollen — sich auch sehr gut zur Theergewinnung aus Torf und bituminösen Fossilien eignen dürften.

Der Theer zur Handelswaare soll schön schwarz, von Honigdicke und besonders nicht wässrig sein. In der Kälte bei 12° ist er specifisch schwerer als Wasser; in der Wärme ist er leichter als dasselbe. Durch diese Eigenschaft kann man ihn sehr vollkommen von den wässrigen Flüssigkeiten abscheiden, man erwärmt ihn zu diesem Zwecke am besten mittelst eines Dampfstromes auf 100° C., wo er sich dann leicht von der Holzsäure absetzt. In manchen Gegenden Russlands gräbt man Gruben in lockerem Sande, bringt den Theer hinein und lässt ihn sich durch Hineinwerfen von heissen Platten oder durch die Sonne erwärmen; er scheidet sich dann; die wässrige Flüssigkeit zieht in die Erde und der Theer bleibt zurück.

Die Verwendung des Holztheers bei der Ausrüstung der Schiffe, als Wagenschmiere, als Schutzmittel gegen Mauerfeuchtigkeit, als Holzconservierungsmittel etc. sind bekannt und die Mengen, welche hierzu jährlich verbraucht werden, sehr bedeutend<sup>1)</sup>.

In neuerer Zeit hat die Theerbereitung aus Torf, Braunkohle und Steinkohle, bituminösem Schiefer, eine hohe Bedeutung erlangt. Die Technik hat sich dieser Theere bemächtigt und verarbeitet sie nach zwei Richtungen hin. Einmal zur Gewinnung flüssiger (Photogen, Solaröl) und fester (Paraffin) Beleuchtungsmaterialien; dann aber auch zur Bereitung der Theerfarben. Die Farbstoffe aus Anilin, Kreosot, Phenylsäure, Pikrinsäure und Naphtalin haben eine ausserordentliche Bedeutung erlangt. Wir besitzen deshalb auch eine grosse Literatur über Theerbereitung und zahlreiche Verfahrensarten, um den Theer zweckmässig aus den genannten Materialien zu gewinnen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Hessel (a. a. O., S. 378) führt über die Bedeutung der Theerfabrikation und des Theerhandels in Russland an, dass z. B. ein einziger Kaufmann in Barbarow jährlich nach Kremenczuk im Mittel 8000 bis 10000 Fass Theer liefere und dass am letzteren Handelsplatze 25000 bis 30000 Fass Theer (im Werthe von über 1 Million Thaler) jährlich verkauft werden. An anderen Orten Russlands verkauft man aber gleichfalls bedeutende Theermengen, so z. B. in Szitomus und Berdiczen ebensoviel wie in Kremenczuk.

<sup>2)</sup> Reece, Times 28. July 1849; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 237, 317;

Die Bereitung des Theers richtet sich zunächst nach der Verwendung, welche er erfahren soll. Die Qualität (und ebenso die Ausbeute) ist aber auch hier abhängig von dem zu verwendenden Rohmaterial seiner Beschaffenheit und Vorbereitung, der Temperatur bei der Schwelung, der Art der Destillationsgefässe und der Condensatoren sowie der zweckmässigen Leitung der Operation überhaupt.

Das zu schwelende Material soll von der besten Beschaffenheit sein. Besonders sind bei Steinkohlen die wasserstoffreichen specifisch leichteren in der Handwärme zusammenbackenden sehr geeignet. Unger findet die Ursache, dass z. B. viele Anstalten zur Bereitung von Beleuchtungsstoffen aus bituminösen Fossilien nicht prosperirten, in der Verwendung allzu schlechten Materials bei der Theergewinnung. Ferner muss das Material in gehöriger Weise verkleinert sein; bei Kohle und bituminösem Schiefer verwendet man es in wallnussgrossen Stücken. Bezüglich des Feuchtigkeitsgehaltes schlägt Vohl vor, das Rohmaterial lufttrocken mit einem Gehalte von 20 bis 25 Proc. Wasser anzuwenden; der Ueberhitzung würde hierdurch vorgebeugt und die Theerdämpfe zögen ausserdem viel leichter mit den Wasserdämpfen ab. Wagenmann hingegen trocknet das Rohmaterial vor der Einbringung in die Retorten, indem er die bei dem Betriebe seiner Öfen abfallende Wärme hierzu verwendet. Gegen die Anwendung des grubenfeuchten Materials wurde sich von verschiedener Seite erklärt; schlechterer Theer und baldiges Unbrauchbarwerden der eisernen Retorten seien die Folge derselben.

Bei der in Rede stehenden Theerbereitung wendet man überall äussere Heizung an. Es ist hierbei möglich billiges und geringes Brennmaterial zu verwenden; ferner hat man die Temperatur so ziemlich in der Hand und beugt endlich der Verschlechterung des Theers durch die Verbrennungsproducte vor. In den meisten Fabriken geschieht die Destillation in Retorten. Dieselben wurden in den verschiedensten Formen angewendet theils oval oder  $\sqcap$  förmig theils viereckig, entweder liegend oder stehend, unbeweglich oder rotirend. Jetzt wendet man fast nur mehr die liegende der Gasretorte ähnliche Form an. Die liegenden Retorten sind besonders empfehlenswerth; die Destillationsproducte ziehen leicht ab werden weniger überhitzt und geben deshalb einen specifisch leichteren sehr guten Theer, welcher besonders die leichteren Oele und das Paraffin in gehöriger Menge enthält; auch ist die

---

Bd. CXIV S. 57. — Kane u. Sullivan, Technolog. Journ. 1855, p. 410; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX S. 291. Wagenmann, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 138; Bd. CXXXIX, S. 303. — Angerstein, Hannov. Mittheilg., 1855, S. 241; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 465. Bellford, Repert. of. patent-invent. 1855, p. 337; Polyt. Centralbl. 1855, S. 1317. — W. Brown, Chemic. Gazette 1853, p. 476; Dingl. polyt. J. Bd. CXXXII, p. 430. — Vohl, Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XCVII, S. 9. Bd. XCVIII, S. 181. — Polyt. Centralbl. 1857, S. 150; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 376. — Crane, Polyt. Centralbl. 1856, S. 928. — C. Müller, ebendas. 1857, S. 769. — Hübner, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 211 u. 418. — Burg, Polyt. Centralbl. 1858, S. 641. — Sprengel, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 458. — Thenius, Polyt. Centralbl. 1860, S. 1281. — W. Schmidt, ebendas. 1860, S. 1281. — Newton, ebendas. 1860, S. 781. — Landre Gras u. Boucherie, ebendas. 1860, S. 473. — Bakewell, ebendas. 1860, S. 1104. — Perutz, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLV, S. 56. — Unger, ebendas. Bd. CL, S. 130; Bd. CLV, S. 41. — Williams, Lond. Journ. of arts 1861, Sept. 152; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 398. — Dullo, Torfverwerthungen in Europa, Berlin 1862 S. 64.

Ausbeute eine merklich grössere. Wieviel es überhaupt auf die Temperatur bei der Destillation ankommt beweist schon das eine Factum, dass man z. B. in stark erhitztem Steinkohlentheer kein Paraffin sondern nur Naphthalin findet. — Das Material, aus welchem die Retorten bestehen, ist gewöhnlich Gusseisen; bestehen sie aus Thon oder sind dieselben aus Charmottesteinen gemauert so müssen sie immer mit Eisenblech ausgefüttert sein, weil im Nichtfalle die porösen Wandungen Theer einsaugen und so durch Ueberhitzung dessen Verschlechterung und Zerstörung bedingen. Die Retorten sind etwa 6 bis 8 Fuss lang 2 Fuss breit und 1 Fuss hoch. Gewöhnlich liegen drei Retorten über einer Feuerung, wobei das Feuer die beiden unteren direct umspielt, während die zwischen ihnen liegende obere hauptsächlich von der heissen Luft getroffen wird. Die Retorten sind zu  $\frac{2}{3}$  mit Rohstoff gefüllt, also mit einer Menge die z. B. für Kohlen und schweren Torf bis gegen 100 Kilogr. für eine Retorte beträgt. Die zum Abzug der Destillationsproducte dienenden Röhren sind bis zu 11 Zoll weit, sie münden in die gemeinschaftlichen Condensationsgefässe.

Der Destillation in Retorten, hier speciell in gusseisernen und frei im Feuer liegenden, machte man viele Vorwürfe. Es wurde angeführt, sie bedürften nicht allein einen sehr bedeutenden Aufwand an Brennmaterial, sondern gestatteten auch nur einen geringen Theil ihres cubischen Inhalts zur Benutzung. Das Material, sollte es gehörig durchschwelen, müsste sehr sorgfältig in der Retorte ausgebreitet werden und seine Höhe darin nur wenige Zoll betragen. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsicht brauche man zur völligen Ausschmelzung eine starke Hitze, es erzeuge sich eine grosse Menge permanenter Gase und Qualität und Ausbeute des Theers würden gering. Zudem erforderten die Retorten viele Aufmerksamkeit, das Ende der Operation sei schwierig zu erkennen und zur Füllung, Entleerung etc. derselben gehöre ein bedeutender Aufwand von Arbeitskraft. — Ein gegründeter Vorwurf gegen die gusseisernen Retorten ist ihre geringe Haltbarkeit; sie halten in freiem Feuer im günstigsten Falle  $1\frac{1}{2}$  Jahre. Durch die Hitze werfen sie sich sehr leicht, bekommen Risse und werden so unbrauchbar, oder die Böden brennen durch. Die jedesmalige Auswechslung der Retorten macht aber selbstverständlich bedeutende Kosten und durch ihre Häufigkeit wird die Rentabilität des ganzen Geschäftes beeinträchtigt. Man hat daher die verschiedenartigsten Vorsichtsmaassregeln zum Schutze der Retorten in Vorschlag gebracht. Den Wandungen gab man die gehörige Stärke; die Dicke des Bodens betrug  $1\frac{1}{2}$  Zoll; die der Seitenwandungen  $1\frac{1}{4}$  Zoll, die des Bogens 1 Zoll. Gegen die schädliche Einwirkung des Feuers brachte man durchbrochene Charmottesteingewölbe an, oder suchte geradezu eine directe Feuerung zu umgehen, indem man überhitzte Wasserdämpfe zur Destillation verwendete. Alle diese Einrichtungen haben, wie solches Sprengel dargethan, mehr oder minder bedeutende Mängel. Die frei im Feuer liegende Eisenretorte konnte daher auch durch andere Einrichtungen noch nicht verdrängt werden, und Dullo erwähnte vor kurzer Zeit, dass die vortrefflich eingerichtete und mit Vortheil arbeitende Fabrik Weissensfels sich nur der gusseisernen Retorte zur Theergewinnung bediene.

Wir erwähnen noch folgende von der gewöhnlichen abweichenden Retorten-Einrichtung.

Landre Gras u. Boucherie liessen sich ein Verfahren paten-



tiren, welches eine raschere und bessere Destillation des Rohmaterials bewirken soll. Durch eine zweckmässige Einrichtung der Retorten ist nicht allein die Heizfläche vergrössert, sondern die Destillationsproducte werden auch weniger überhitzt und können ausserdem leicht und rasch abziehen. Die angewandten Retorten sind gleichsam stehende Cylinder jedoch mit elliptischem Querschnitte, die Wandungen abwechselnd eingebogen, und in der Mitte jeder Retorte befindet sich ihrer ganzen Höhe nach eine durchlöchernte cylinderförmige Röhre, in welche die Destillationsproducte eintreten, in die Höhe steigen und am oberen Ende in den mit der Retorte in Verbindung stehenden Condensationsapparat entweichen. Das abzuschwelende Material befindet sich zwischen der durchlöchernten Röhre und der Retortenwandung. Nach Beendigung der Operation werden die Kohks am unteren Ende der Retorte entleert. Zwei Retorten liegen über einer Feuerung; die Feuerluft tritt in den jede Retorte umgebenden ringförmigen Raum und entweicht von da in die Esse. Das untere Ende der Retorte ist durch einen Ueberzug von feuerfester Thonmasse geschützt. Dieselbe Menge Rohmaterial, welche in gewöhnlichen Retorten 24 Stunden zur Abschwelung bedarf, soll bei Anwendung der obigen nur 15 bis 16 Stunden nöthig haben und dazu  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  höhere Theerausbeute geben.

Vor einiger Zeit wurden von Perutz gemauerte Charmottesteinretorten beschrieben, welche man in der Photogen- und Paraffinfabrik Wilhelmshütte bei Oschersleben zur Theergewinnung anwendet. Die Retorten sind mit einer  $\frac{3}{8}$  Zoll starken Eisenhülse ausgefüttert und mit Fülltrichter und Rührwerk versehen; ferner ist am vorderen Ende der Retorte eine Vorrichtung zur Entfernung der abgeschwelten Kohlen angebracht. Der Fülltrichter fasst eine Tonne (220 Liter) Kohlen. Man giebt die Kohlenmenge welche in eine Retorte gehört in den Trichter und lässt sie durch Oeffnen und Schliessen seines Ventils portionenweise in die Retorte einfallen. Das Rührwerk dient zur jedesmaligen sorgfältigen Ausbreitung der in die Retorte gebrachten Kohlenportion; es dient ferner nach der völligen Abschwelung als Krücke zur Entfernung der Kohks. Die Destillation dauert 10 bis 12 Stunden. Die ganze Retortenanlage enthält 13 Ofen, welche nebeneinander mit 51 Retorten in 2 Etagen angebracht sind. Täglich destillirt man 50 Tonnen Kohlen, wobei die unteren Retorten mit  $\frac{7}{8}$  die oberen mit  $\frac{1}{3}$  Tonne Kohle gefüllt werden.

Unger hat einen Schwelofen construiert, der sehr gute Resultate liefern und die Retortenöfen in der Billigkeit der Anlage, der Leistungsfähigkeit, der Qualität und Ausbeute des Products bedeutend übertreffen soll. Bezüglich der inneren Einrichtung des Unger'schen Schwelofens kommt das abzuschwelende Material zwischen die verschieden stellbaren Wandungen zweier concentrischen etwas konisch zulaufenden Mäntel von Guss- und Schmiedeeisen. Die Decke und Basis bilden starke gusseiserne Platten, mit welchen die Mäntel dicht verschraubt sind; in ihnen befinden sich die mit Schieber versehenen Oeffnungen zum Füllen und Entleeren. Der innere freie Raum dieses die Retorten bildenden Cylinders ist der Feuerraum. Er enthält einen Centralrost, welchen ein Charmottesteingewölbe überdeckt, das an seinem ganzen nach der Wandung des Cylinders gerichteten Umfange schachbrettartig durchbrochen ist. Die sich auf dem darunter befindlichen Feuerherde entwickelte Hitze strahlt auf diese Weise gleich-

mässig nach den inneren Wandungen des Cylinders aus. Acht verticale Scheidewände theilen die von den beiden Mänteln gebildeten doppelten Cylinder in ebensoviel Abtheilungen und repräsentiren so acht stehende Retorten. An jeder Retorte befinden sich zwei in verschiedener Höhe angebrachte Abzugsröhren. Die Abführung der entwickelten Gase Theer- und Wasserdämpfe wird ausserdem durch zwei an der Rückwand angebrachte geradeaufsteigende und unmittelbar unter dem Abzugsrohr ausmündende Röhren vermittelt, welche wiederum mit schräglaufenden dachtraufartigen vorstehenden Blechrippen verbunden sind, so dass sie die aus den darüber herabgleitenden Kohlen entwickelten Dämpfe aufnehmen und dem geradeaufstehenden Rohre zuführen. Ueber den Retorten sind Fülltrichter angebracht; das in ihnen enthaltene Schwelmateriel sinkt in dem Maasse nach als es abschwelt und die abgeschwelten Kohls unten entfernt werden. Zur Controlirung des Ofens und besonders zur Beurtheilung des richtigen Punktes der Rothglühhitze ist ein Beobachtungsrohr angebracht, welches bis an die Wand des inneren Cylinders reicht. Ziemlich am Fusse jeder Retorte befindet sich ein Dampfzuführungsrohr, um wenig gespannte Wasserdämpfe die Kohls durchstreichen zu lassen<sup>1)</sup>. Hierdurch werden die letzten Antheile des paraffinhaltigen Theers ohne Zersetzung verdrängt. Bezüglich der Dimensionen hat — bei Verarbeitung von Braunkohlen — der lichte Raum zwischen den Wandungen des Cylinders 6 Zoll, dagegen die mittlere Breite jeder Abtheilung 3 Fuss 6 Zoll und die Höhe desselben 16 Fuss. Jede Abtheilung hat also einen Inhalt von circa 28 Cubikfuss, welcher sich nach Abrechnung der nicht füllbaren Räume auf etwa 25 Cubikfuss reducirt. Der Ofen ist daher bei einem continuirlichen Betrieb mit 24 bis 26 Tonnen Kohlen (Gewicht einer Tonne Kohlen je nach deren specif. Gewicht = 250 bis 300 Pfd.) gefüllt, und in einem Ofen können täglich mindestens 80 bis 100 Tonnen abgeschwelt werden.

Eine zweckmässige Einrichtung zur gehörigen Condensation der Theerdämpfe ist für jede Fabrik wesentliches Erforderniss. Man lässt zu diesem Zwecke die Destillationsproducte einen weiten Weg durch die gehörig gekühlten Condensatoren machen, oder verwendet wohl auch kleinere Kühler, indem man bewirkt dass die abziehenden Dämpfe etc. so viel als möglich mit den gekühlten Wandungen in Berührung kommen. Die Abkühlung geschieht theils durch Luft- oder Erdkühlung (sehr unvollkommen), theils durch Wasserkühlung. — In der Fabrik zu Weissenfels münden, nach Dullo, die Fortleitungsrohre der Retorten in einen gemeinschaftlichen eisernen Cylinder von Dampfkesselform, derselbe liegt im Freien, hat 2 Fuss im Durchmesser und nimmt die Länge der ganzen Fabrik ein. Es fliesst fortwährend kaltes Wasser auf ihn. Das condensirte Destillat wird von Zeit zu Zeit durch einen Hahn am unteren Ende des Cylinders abgezapft und

<sup>1)</sup> Thenius hat Destillationsversuche mit Braunkohlen etc. im Kleinen ausgeführt und zwar in doppelter Weise. Einmal wie gewöhnlich in der eisernen Retorte destillirt, dann aber auch durch überhitzte Wasserdämpfe, welche man durch die vorher angeheizte Retorte strömen liess. Die Destillation durch überhitzte Wasserdämpfe dauerte um  $\frac{1}{4}$  der Zeit länger, lieferte aber eine grössere Theerausbeute. So lieferten dieselben Braunkohlensorten durch trockene Destillation: 8,8, 3,4, 5,0, 5,6 Proc. Theer, hingegen durch überhitzte Wasserdämpfe: 13,5, 4,5, 5,9 und 7,0 Proc. Theer. Aehnlich verhielten sich die verschiedenen Sorten bituminöser Schiefer.

zur Scheidung in die Theerbassins gelassen. Die permanenten Gase entweichen aus dem Cylinder durch einen hohen und schmalen Schornstein von Eisenblech; derselbe bringt einen solchen Zug hervor, dass dadurch das leichte Abziehen der Destillationsproducte aus der Retorte gesichert und jeder nachtheilige Druck aufgehoben ist. Haben sich die Dämpfe nicht alle condensirt, so treten die Gase vor ihrem Abziehen durch den Schornstein noch in ein System von Fässer oder Kästen. — Hess hat folgende Condensatoren empfohlen. Das Theerrohr, in welchem sich die Theerdämpfe verdichten und welches den erhaltenen Theer zum Sammelbassin führt, liegt in einem weiten mit Cement bekleideten Canale, in welchem Wasser fortwährend der Richtung der Theerdämpfe entgegenfliesst. Die Theerdämpfe des Gasgemisches, welche sich hierbei nicht condensirt haben, gehen zur völligen Abscheidung noch durch ein System knieförmig gebogener Röhren, die gleichfalls in einem mit Wasser gefüllten Kasten sich befinden. — W. Schmidt ist gegen alle zur Abkühlung dienenden Leitungen, welche die Destillationsproducte in gerader ununterbrochener Richtung fortführen. Die gleichzeitig mit den Dämpfen sich entwickelnden permanenten Gase sind hier die Ursache der mangelhaften Verdichtung, denn kommt das Gemisch in den Kühler, so verdichten sich nur die in unmittelbarer Berührung mit seinen kalten Wandungen befindlichen Dampfteile, und durch eine Schicht von Gasen ersetzt, welche die übrige Dampfmasse einhüllt, verhindert diese als schlechter Wärmeleiter die fernere Einwirkung des Condensators. Zu einer vollkommenen Verdichtung der Theerdämpfe ist es daher nothwendig, dass alle Dampfmoleküle ihre Lage beständig ändern und mit den Condensationsflächen unmittelbar in Berührung kommen. Letztere brauchen hierzu weder sehr gross zu sein, noch bedürfen sie einer starken Abkühlung. Die latente Wärme der Theerdämpfe ist ja nur eine geringe und mässige Temperaturerniedrigung reicht hin ihre Verdichtung zu bewirken. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass durch Anwendung von Exhaustoren in Form von Flügelventilatoren die Verdichtung der Theerdämpfe leicht bewirkt werden kann. Der von Schmidt beschriebene Condensator ist ein Weissblechkasten, in welchem auf eine sehr zweckmässige Art im Inneren gegen 30 Scheidewände angebracht, die etwa 0,03 Meter von einander entfernt sind; sie lassen abwechselnd Spalten zwischen sich frei. Die Condensation soll hierbei nach Schmidt eine vollkommene sein.

Die nachfolgende Tabelle stellt einige Angaben über die Theerausbeute aus verschiedenen Rohmaterialien zusammen:

Material*).	Theer-Ausbeute in Procenten.	Specif. Gew. des Theers.	Analytiker.
Laubhölzer . . . . .	9 bis 10	—	} Stolze.
Nadelhölzer . . . . .	13 bis 14	—	
Birkenholz . . . . .	2,4	—	
Stammkienholz, 3 Jahre an d. Luft gelegen . . . . .	14,7	} 1,06 bei 12° R.	} Hessel.
Kienwurzelholz, desgl. . . . .	16,0		
— (frisch gefällt, aber luft-trocken) . . . . .	20,1		
desgl. . . . .	18,8		

\*) Lufttrocken.



Material*).	Theer-Aus- beute in Procenten.	Specif. Gew. des Theers.	Analytiker.
Torf a. d. Neumark (dunkelbr.)	4,89	—	Wagenmann.
— (faserig, braun) . . . . .	5,19	—	
— von Hannover . . . . .	9,0	0,92	
— aus Irland . . . . .	3,0	0,92	
— aus Oldenburg . . . . .	9,06	—	
— von Pressnitz (Erzgebirg)	5,7	0,902	Vohl. C. Müller.
Lignite vom Westerwald (Grube Nassau) . . . . .	5,88	1,072	Fresenius.
— von Schlesien . . . . .	3,0	0,89	Wagenmann.
— v. Reichenberg (Böhmen)	4,3	—	Hübner u. Voerkel.
— von Linz . . . . .	3,6	—	
— von Kaltenstein b. Zittow	4,16	—	Thenius.
Braunkohle aus der Mark . .	5,96	—	Wagenmann.
— aus Sachsen . . . . .	9,51	—	
— } desgl. { . . . . .	10,0	0,92	
— } . . . . .	6,0	0,915	
— } . . . . .	5,0	0,91	
— } . . . . .	4,0	0,91	
— aus Thüringen . . . . .	5,0	0,92	
— vom Westerwald . . . . .	5,5	0,91	
— — Leskohlen (Gr. Oranien) . . . . .	5,37	1,043	Fresenius.
— — Stückkohle (Gr. Nassau) . . . . .	2,86	1,041	
— von Gröbersch b. Halle	5,8	—	Hübner u. Voerkel.
— von Tscheitsch in Mähren (hozig) . . . . .	4,75	1,095	C. Müller.
— — (ältere Form) . . . . .	3,50	1,050	
— v. Krzemusch in Böhmen	6,5	0,92	
— v. Schöbritz —	4,75	0,90	
— aus Thüringen (pulverig)	8,78 bis 13,44	0,895	Thenius.
— aus d. Aussiger Gegend (Stücke) . . . . .	5 bis 5,9	1,056	
Steinkohle von Zwickau (klare Waschkohle) . . . . .	5,34 bis 6,52	0,932	Wagenmann.
Schwarzkohle von Steyermark	8,0	0,89	
Boghead coal (Schottland) .	33,0	0,86	
Pechkohle v. Leoben (Steyermark) . . . . .	8,2	—	Hübner u. Voerkel.
Staubkohle von Grünbach in Steyermark . . . . .	5,75	—	
Bituminöser Schiefer (Bruchsal)	4,0 bis 6,0	—	Schröder.
— — (Grossleipa in Böhmen)	6,25	0,984	
— — (Neuschönau b. Wernsdorf) . . . . .	6,24 bis 8,35	0,889	Thenius.
a. Papierschiefer . . . . .	5,88	—	
b. brauner Schiefer . . . . .	4,25	—	
c. schwarzbr. Schiefer	11,0 bis 20,0	0,88	Wagenmann
Blätterschiefer (Siebengebirge)	25,0	0,88	
— (Hessen) . . . . .	11,0	0,88	
— (Rheinprovinz) . . . . .	4,0	0,93	
— (Bonn) . . . . .	14,0	0,87	Engelbach
Liasschiefer (Vendée) . . . . .	5,0	0,92	
— (Westphalen) . . . . .	3,0	0,89	Vohl. Bolley.
Naphtha-Thon (Galizien) . .	7,54	—	
Bituminös. Sand (Holstein) .	9,63	0,975	
Posidonienschiefer (Würtemb.)	3,0	0,958	
— (Schaffhausen) . . . . .			

\*) Lufttrocken.

Z.

Thein, Thein identisch mit Caffein (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 636).

Theiothermin hat Monheim das Baregin (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 643) genannt (von  $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$ , Schwefel, und  $\theta\epsilon\rho\mu\eta$ , Wärme), wegen des Vorkommens in warmen Schwefelquellen.

Thenardit, Natronsulfat, *Oxychylum natronicum*;  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$  nach Casaseca's <sup>1)</sup> Analyse des von Salinas d'Espartinas, 5 Stunden von Madrid in Spanien, wo im Winter aus dem Boden eines Bassins Salzwasser hervordringt, aus welchem bei der Verdunstung im Sommer sich die Krystalle dieses Minerals bilden. Dieselben bilden spitze orthorhombische Pyramiden P mit dem Prisma  $\infty$  P von  $125^\circ 0'$  und der Basisfläche, sind vollkommen basisch spaltbar, haben muschligen Bruch, sind farblos bis weiss, durchsichtig bis durchscheinend, glasartig glänzend, haben die Härte = 2,5 und das specif. Gewicht = 2,73. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt es zu einer alkalisch und hepatisch reagirenden Masse, färbt die Löthrohrflamme intensiv gelb, ist im Wasser auflöslich. A. Dick <sup>2)</sup> analysirte Krystalle, welche mit Glauberit und Borocalcit bei Tarapaca in Peru vorkamen und in der Gestalt etwas abweichen in der Zusammensetzung aber mit dem Thenardit übereinstimmen. Nadelförmige Efflorescenzen aus den Oberharzer Gruben bei Clausthal am Harz ergaben, nach Kayser <sup>3)</sup>, vorherrschend dieselbe Zusammensetzung. Endlich fand auch Scacchi <sup>4)</sup> ein auf Schlacke vom Vesuv vorkommendes Salz, welches nach dem Umkrystallisiren orthorhombische Krystalle mit anderen Gestalten bildete aber schwefelsaures Natron ist. Er nannte es Pyrotechnit.

K.

Thenard's Blau, Leithner oder Leidner Blau, s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 22.

Theobromin. Sublimirbare organische Base in den Cacaobohnen enthalten. Von Woskresensky (1841) entdeckt.

Formel:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$  (Glasson). Wurde von Woskresensky <sup>5)</sup>, der die Zusammensetzung =  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$  angegeben hatte, Glasson <sup>6)</sup>, Keller <sup>7)</sup> und Rochleder <sup>8)</sup> untersucht; von Strecker <sup>9)</sup> wurde seine Beziehung zum Caffein festgestellt.

Zur Darstellung des Theobromins behandelt man die Cacaobohnen mit destillirtem Wasser, indem man sie einige Zeit damit im Wasserbade digerirt und den so erhaltenen Auszug durch Leinwand filtrirt. Dieses Filtrat fällt man vorsichtig mit essigsaurem Blei, trennt die Flüssigkeit von dem Bleiniederschlag und behandelt sie, um das überschüssige Blei zu entfernen, mit Schwefelwasserstoff. Das Theobromin bleibt nach dem Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit als eine weisse etwas gefärbte Substanz zurück. Zu seiner Reinigung löst man es in kochendem Alkohol, welcher es beim Erkalten als

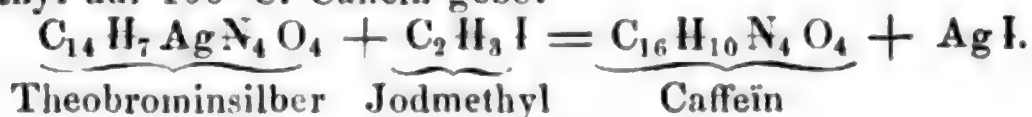
<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXII, p. 308; Schweigg. Journ. Bd. XLVII, S. 309. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 362. — <sup>3)</sup> Berg.- u. hüttenm. Ztg. 1859, Nr. 18. — <sup>4)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XXII, p. 261. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 125. — <sup>6)</sup> Ebendas. Bd. LXI, S. 335. — <sup>7)</sup> Ebend. Bd. XCII, S. 71. — <sup>8)</sup> Ebendas. Bd. LXXI, S. 9; Bd. LXXIX, S. 124. — <sup>9)</sup> Ebend. Bd. CXVIII, S. 151.

schwach röthliches Krystallpulver fallen lässt, das man so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis es völlig weiss ist (Woskresensky).

Das reine Theobromin ist ein weisses Krystallpulver von bitterem Geschmack, welcher sich wegen seiner Schwerlöslichkeit erst allmählig entwickelt. Es sublimirt zwischen 290° bis 295° C. unzersetzt in glänzenden mikroskopischen Krystallen des rhombischen Systems. Es ist wenig löslich in Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether. Kochendes Barytwasser löst es scheinbar ohne Zersetzung und gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte.

Wird Theobromin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, indem man einen Ueberschuss von Oxyd vermeidet und eine unvollkommene Oxydation bewirkt, so entweicht Kohlensäure. Die von gebildetem schwefelsauren Blei abfiltrirte klare schwach saure Flüssigkeit entwickelt mit Aetzkali zusammengebracht Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff scheidet sie Schwefel aus, färbt die Haut purpurroth. In Berührung mit Magnesia färbt sie sich indigblau, ein Ueberschuss von Magnesia zerstört die Färbung, doch kann sie durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure wieder hergestellt werden. Dampft man die Flüssigkeit mit überschüssiger Magnesia im Wasserbade zur Trockne ein, so färbt sie sich unter Ammoniakentwicklung schwach roth; mit kochendem Alkohol lässt sich dann ein Körper ausziehen, welcher aus der alkoholischen Lösung in rhombischen Prismen krystallisirt. Die Krystalle sind farblos schwach sauer leicht löslich in Alkohol, gehen weder mit Platinchlorid noch mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberchlorid Verbindungen ein.

Leitet man durch Wasser, in welchem Theobromin suspendirt ist Chlorgas, so verschwindet das Theobromin nach einiger Zeit. Die entstandene gelbliche Flüssigkeit färbt sich mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes und Ammoniak blau, entwickelt mit Kalilauge einen dem Ammoniak ähnlichen Geruch und färbt die Haut purpurroth. Das Theobromin ist durch die Einwirkung des Chlors, bei Gegenwart von Wasser, in Methylammoniumchlorür und Amalinsäure gespalten worden. Aehnlich wird das Caffeïn durch Einwirkung von Chlor in Methylammoniumchlorür, Cyan und Amalinsäure gespalten (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 462). Beide geben bei der Behandlung mit Kali Methylamin. Strecker stellte die Beziehungen beider Körper zu einander fest, indem er zeigte, dass das Theobromin-Silber beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° C. Caffeïn gebe:



Das Caffeïn ist demnach methylyirtes Theobromin.

Theobromin-Silber:  $C_{14}H_7N_4O_3 \cdot AgO$ . Löst man Theobromin in Ammoniak, in welchem es viel leichter löslich ist als in Wasser, und setzt salpetersaures Silberoxyd zu, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der sich in warmem Ammoniak leicht löst. Kocht man die Lösung längere Zeit, so entweicht Ammoniak und es entsteht ein farbloser körniger Niederschlag von Theobrominsilber, welcher in Wasser so gut wie unlöslich ist. Das so gefällte Theobromin Silber enthält Wasser, welches langsam über Schwefelsäure oder bei 100° C. entweicht, rascher bei 120° bis 130° C. Es lässt sich bis 160° C. erhitzen, in höherer Temperatur entwickelt es ohne zu schmelzen



Dämpfe, die sich theilweise zu unverändertem Theobromin condensiren (Strecker). L.

**Theobrominsalze.** Das Theobromin ist eine schwache Base, doch bildet es beim Zusammenbringen mit Säuren leicht gut krystallisirende Salze, welche ziemlich unbeständig sind, indem sie schon durch viel Wasser zerlegt werden und beim Erhitzen auf 100° C. ihre Säure verlieren. Sie wurden von Glasson untersucht.

**Chlorwasserstoff-Theobromin,**  $C_{14}H_8N_4O_4 \cdot HCl$ . Theobromin löst sich leicht in warmer concentrirter Salzsäure, beim Erkalten der Lösung krystallisirt die salzsaure Verbindung aus. Dieses Salz zersetzt sich mit Wasser, indem sich eine basische Verbindung ausscheidet; bei 100° C. getrocknet, verliert es den ganzen Gehalt an Salzsäure.

**Chlorwasserstoff-Theobromin-Platinchlorid.** Formel:  $C_{14}H_8N_4O_4 \cdot HCl + PtCl_2 + 4H_2O$ . Bringt man zur Lösung des salzsauren Theobromins Platinchlorid, so scheidet sich die Doppelverbindung in schönen monoklinometrischen Prismen aus. Diese verwittern beim Liegen an der Luft und verlieren bei 100° C. den ganzen Gehalt an Krystallwasser, zersetzen sich in höherer Temperatur.

**Salpetersaures Theobromin:**  $C_{14}H_8N_4O_4 \cdot HO \cdot NO_3$ . Löst man Theobromin unter schwachem Erwärmen in Salpetersäure und lässt die klare Lösung erkalten, so krystallisirt dieses Salz nach langem Stehen in schiefen rhombischen Säulen aus. Es ist leicht zersetzbar durch Wasser, verliert bei 100° C. alle Salpetersäure.

**Salpetersaures Silberoxyd-Theobromin:**  $C_{14}H_8N_4O_4 + AgO \cdot NO_3$ . Setzt man zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Theobromin salpetersaures Silberoxyd, so krystallisirt in kurzer Zeit das Doppelsalz in silberweissen glänzenden sehr schwer löslichen Nadeln aus. Beim Erhitzen auf 100° C. zeigt es keinen merklichen Verlust, bei gesteigerter Hitze schmilzt es unter Aushauchung salpetriger Säure; es hinterlässt nach dem Glühen an der Luft metallisches Silber. L.

**Theorie** (vom griechischen θεωρεῖν, sehen) heisst Einsicht, Erkenntniss der Wahrheit. Die Wahrheit selbst zu erkennen wird dem Menschen wohl nie gelingen. In der Bedeutung des Wortes Theorie tritt daher an die Stelle der Wahrheit der bislang erkannte Theil derselben und man nennt in der Naturwissenschaft Theorie jede Erklärungs- oder Vorstellungsweise von den Ursachen und dem gesetzmässigen Zusammenhang der Naturerscheinungen. Während aus der wahren Theorie, der Vorstellung von dem Inneren der Erscheinungen wie es wirklich ist, sich alle einzelnen Erscheinungen müssen ableiten lassen, sind unsere Theorien in doppelter Beziehung mangelhaft; subjectiv, aus denselben Thatsachen zieht der Eine diesen der Andere jenen Schluss; objectiv, wir kennen nur eine beschränkte Menge von Thatsachen und diese nur zum Theil. In letzterer Hinsicht sind unsere Theorien in stetem Fortschritt begriffen. Jede Theorie aus der Summe der jeweilig bekannten Thatsachen abgeleitet hat nur so lange Geltung, bis eine Summe von Erfahrungen gemacht ist, welche sich aus ihr nicht mehr erklären lassen und deshalb zur Entwicklung einer neuen die neuen Thatsachen erklärenden aber eben so vergänglichen Hypothese Veranlassung geben.

Die ältesten Vorstellungen über die Natur der Dinge, die ältesten Theorien welche wir kennen sind die der griechischen Philosophen <sup>1)</sup>. Die vorsokratische Philosophie war Naturphilosophie, d. h. ihr Hauptziel war Erklärung der Naturerscheinungen. Was an den Erscheinungen das Wesentliche wirklich Existirende sei, aus welchem Urstoff die Körper entstanden, ob sie ewig oder vergänglich seien, waren die Hauptfragen, deren Lösung die grössten Geister beschäftigte. Natürlich spricht sich in den Ideen dieser Philosophen die Kindheit der Beobachtung aus; jeder bezeichnet das als den Urstoff aller Dinge, was ihm bei Betrachtung der Natur besonders in die Augen fällt, was ihm am meisten imponirt: so Thales das Wasser weil ohne dieses kein Leben gedeiht; Pythagoras die Zahl weil er die mathematischen Gesetze in der Bewegung der Gestirne bewundernd erkennt. Heraklit erklärt für das einzig Ursprüngliche und Ewige die bewegende Kraft, das Feuer, die *ψυχή*, die in ewigem Kreislauf alle Theile des Weltganzen durchdringt und überall eine andere Gestalt annimmt; während Anaximander den Stoff die Materie als Ursprüngliches bezeichnet, aus dem alle Dinge durch Ausscheidung entstehen, in den alle Dinge zurückkehren durch Vergehen.

Von besonderem Interesse ist die Lehre der Atomistiker und die des Empedokles von den vier Elementen; erstere weil sie in veränderter Gestalt noch jetzt die Grundlage unserer theoretischen Anschauungen bildet, letztere weil sie durch ein Jahrtausend in unbestrittener Anerkennung blieb. Leucippus lehrt: alle Dinge entstehen aus dem unendlichen ewigen Urstoff, dieser besteht aus einer unendlichen Menge stofflich gleicher aber nach Form und Gewicht verschiedener nicht weiter theilbarer Theilchen, die so klein sind, dass sie von unseren Sinnen nicht wahrgenommen werden. Mannigfaltigkeit der Dinge beruht auf verschiedener Mischung dieser Theilchen; die zum Werden und Vergehen nöthige Bewegung wird hervorgebracht durch die Schwerkraft, der diese Theilchen in verschiedenem Maass und nach verschiedenen Richtungen folgen, da sie ungleich schwer sind und sich durch gegenseitigen Druck nach allen Richtungen hin verschieben können. Empedokles erklärt: der Urstoff ist aus vier Elementen zusammengesetzt aus Feuer, Luft, Wasser, Erde. Verschiedenheit der Dinge wird durch verschiedenen Gehalt an diesen Elementen hervorgebracht. Die bewegende Kraft ist den Elementen innewohnend, ist Liebe und Hass (Wahlverwandschaft).

Die vier Elemente des Empedokles nimmt Aristoteles in sein entwickeltes philosophisches System auf und sucht ihnen wissenschaftliche Begründung zu geben. Es giebt nach Aristoteles nur zwei einfache Bewegungen die geradlinige und die Kreisbewegung, alle anderen lassen sich aus diesen beiden zusammengesetzt denken. Die geradlinige vollzieht sich nach zwei Richtungen von der Peripherie nach dem Mittelpunkte und von dem Mittelpunkte nach der Peripherie; Träger der ersteren ist die Erde immer nach der Mitte strebend, absolut schwer; Träger der zweiten ist das Feuer der Wärmestoff, welcher immer nach der Peripherie strebt und absolut leicht ist. Als Träger dieser ursprünglichen Bewegungen müssen diese Körper Elemente sein. Naturgemäss stehen zwischen ihnen Wasser und

<sup>1)</sup> Zeller, Geschichte der griechischen Philosophie. Tübingen 1856.

Luft als relativ schwer und leicht. Träger der Kreisbewegung ist der Aether die den Himmelsraum erfüllende Substanz, wie die Kreisbewegung ewig unveränderlich vollkommen. Alle durch den Tastsinn wahrnehmbaren Eigenschaften (mit Ausnahme der Schwere) lassen sich auf vier zurückführen: warm, kalt, trocken, feucht. Die vier möglichen Combinationen aus diesen Eigenschaften sind in den obigen vier Elementen repräsentirt. Die Erde ist kalt und trocken, das Wasser ist kalt und feucht, die Luft warm und feucht, das Feuer warm und trocken. Diese vier Stoffe sind es, aus denen alle zusammengesetzten Körper bestehen; sie selbst beweisen ihre Ursprünglichkeit damit dass sie keinen anderen Körper aus sich ausscheiden; doch können sie durch Umwandlung einer in den andern übergehen, leicht wenn sie eine Eigenschaft gemein haben, schwer wenn beide Eigenschaften entgegengesetzt sind. So geht Wasser (kalt und feucht) leicht über in Luft (feucht und warm) durch Erwärmen; damit sich aber Erde (kalt und trocken) in Luft (warm und feucht) verwandle, muss sie zuvor übergehen in Wasser und dieses in Luft.

Den vier Aristotelischen Elementen gesellt die Alchemie noch drei weitere als die metallbildenden Elemente zu <sup>1)</sup>. Alle Metalle, lehren die Alchemisten, sind zusammengesetzt aus Schwefel, Merkur und Salz. Die Verschiedenheit der Metalle unter einander beruht auf verschiedenem Mischungsverhältniss und verschiedenem Grad der Reinheit dieser Elemente, deshalb kann man die Metalle eins in das andere verwandeln. Jene Elemente sind nicht die als Schwefel, Quecksilber, Salz bekannten Stoffe, sondern wie die Elemente der Peripatetiker die Träger gewisser allgemeiner Eigenschaften, verkörperte Begriffe. Unter Schwefel versteht die Alchemie die Eigenschaft der Veränderlichkeit Zerstörbarkeit, unter Merkur die Unzersetzbarkeit die Metalinität die Ursache des Metallglanzes und der Ductilität, während Salz Feuerfestigkeit bezeichnet.

Später erklärt Paracelsus diese drei Elemente für die Bestandtheile, aus denen nicht bloss die Metalle sondern alle Körper auch die pflanzlichen und thierischen zusammengesetzt seien; namentlich sind die Krankheiten, behauptet er, bedingt durch Störung in dem richtigen Verhältniss und der richtigen Beschaffenheit dieser drei Elemente. Durch die Iatrochemiker wurde diese Lehre dahin abgeändert, dass man alle Vorgänge im thierischen Organismus als beruhend auf Gährung und Wechselwirkung zwischen Säure und Laugensalz zu betrachten habe.

Nachdem sich die Chemie gegen Mitte des siebzehnten Jahrhunderts von der Medizin als selbständige Wissenschaft losgeschält hatte, tritt uns in Stahl's Lehre vom Phlogiston die erste chemische Theorie entgegen. Man hatte erkannt, dass Verbrennung und Verkalkung der Metalle der gleiche chemische Process sei. Stahl erklärt diesen Process als das Entweichen der Brennbarkeit und macht aus dieser Eigenschaft eine Substanz, die er Phlogiston <sup>2)</sup> nannte. Alle brennbaren oder verkalkbaren Körper sind nach der Phlogiston-Theorie zusammengesetzt aus Phlogiston, das bei der Verbrennung oder Verkalkung entweicht, und einem zurückbleibenden Rest. Diese Reste sind wenn sich

<sup>1)</sup> Kopp, Geschichte der Chemie. Braunschw. 1834.

<sup>2)</sup> Vergl. diesen Artikel Bd. VI, S. 227.



kein anderer Stoff chemisch aus ihnen abscheiden lässt Elemente, wie z. B. die Mineralsäuren, die Alkalien, die Metallkalke; und gerade hierin unterscheidet sich die phlogistische Theorie wesentlich von allen früheren, indem sie als Elemente ausser Phlogiston nur solche Körper gelten lässt, die chemisch nachweislich in Substanz darstellbar sind. Die phlogistische Theorie hervorgegangen aus rein qualitativer Beobachtung musste fallen sobald man die bei chemischen Vorgängen in Leidenschaft gezogenen Quantitäten zu berücksichtigen anfang und zu bestimmen lernte. Lavoisier's antiphlogistische Theorie setzt an die Stelle der Verbindung mit Phlogiston Desoxydation oder Reduction; Entweichen des Phlogiston wird Verbindung mit Sauerstoff. Die phlogistischen Elemente waren Oxyde, an ihre Stelle traten die mit Sauerstoff verbundenen Körper die Radicale.

Noch unter der Herrschaft der phlogistischen Theorie hatten Wenzel und Richter den Grundstein zur Stöchiometrie gelegt, die von Proust weiter gefördert, von Dalton zum Gesetz der Proportionen entwickelt und durch die Atomen- oder Corpusculartheorie erklärt wird, während Berzelius mit zahlreichen Analysen die Richtigkeit dieser Gesetze belegt. Gay-Lussac weist das Gesetz der Proportionen für die Volumen in denen sich gasförmige Körper verbinden nach; Bergmann und Berthollet stellen sich gegenseitig widersprechende Verwandtschaftslehren auf; durch Mitscherlich, Dulong und Petit werden regelmässige Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften entdeckt; Davy beweist den Zusammenhang der chemischen und elektrischen Kraft: alle diese Ideen und thatsächlichen Errungenschaften fasst Berzelius vielfach erweiternd und modificirend Widersprüche aufklärend, Unbestimmtes hinausschiebend, zu einer Theorie zusammen, deren Entwicklung bis in die kleinsten Details chemischer Erfahrung wir noch jetzt als unerreichtes Muster philosophischen Scharfsinnes anstaunen.

Wir nehmen an, lehrt Berzelius<sup>1)</sup>, dass die mechanische Theilbarkeit der Materie eine gewisse Grenze habe, die sie nicht überschreitet, gerade wie es eine solche Grenze für die chemische Theilbarkeit der Materie giebt. Wenn ein Körper bis zu einem gewissen Punkt zertheilt ist so erhält man Partikelchen, deren Zusammenhang durch keine mechanische Kraft aufgehoben werden kann. Diese Theilchen oder Partikeln nennen wir Atome, Moleküle, chemische Aequivalente<sup>2)</sup>. Ihre Grösse entgeht unseren Sinnen, wir können deshalb von ihrer Gestalt nichts wissen. Vereinigung besteht in der Juxtaposition dieser Atome; sie ist abhängig von einer Kraft die zwischen verschiedenartigen Atomen chemische Verwandtschaft, zwischen gleichartigen Cohäsion oder mechanischen Zusammenhang bewirkt. Aus der Vereinigung von zwei Atomen verschiedener Körper entsteht ein zusammengesetztes Atom, welches ebenfalls mechanisch nicht theilbar ist. Durch Vereinigung eines solchen zusammengesetzten Atoms mit einem anderen zusammengesetzten Atom entsteht ein noch zusammengesetzteres Atom, das sich wieder mit anderen Atomen vereinigen kann, u. s. f. Wir unterscheiden danach zusammengesetzte Atome erster, zweiter, dritter . . . . Ordnung. Die Atome

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrbuch, deutsche Ausg. Dresd. u. Leipz. 1835. Bd. V.

<sup>2)</sup> Vergl. den Art. Atome, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 461 u. 463.

erster Ordnung sind aus einfachen oder elementaren Atomen zusammengesetzt, und zwar enthalten die anorganischen nie mehr als zwei, die organischen fast immer mindesten drei Elemente. Schwefelsäure, Thonerde, Kali, Wasser sind zusammengesetzte Atome erster Ordnung, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde sind solche zweiter Ordnung, der trockne Alaun giebt ein Beispiel eines Atoms dritter Ordnung, während das Atom des krystallisirten Alauns vierter Ordnung ist. Wenn die Zahl der Ordnungen und der Verhältnisse in denen sich die Atome mit einander verbinden unbegrenzt wäre, so könnte das Gesetz der Proportionen unserer Wahrnehmung entgehen, da beide aber auf wenige Zahlen beschränkt sind, so ergiebt sich das Gesetz der Proportionen als nothwendige Folge aus der Corpusculartheorie.

Wenn man die Verbindungen gasförmiger Körper betrachtet, so findet man für die Verhältnisse der sich verbindenden Volume dasselbe Gesetz der bestimmten Proportionen wie es aus den Gewichtsverhältnissen sich ergiebt. In der hierauf gegründeten Vorstellungsart von der Verbindung gasförmiger Körper unter einander der Volumtheorie bedeutet Volumen ganz dasselbe was wir Atom genannt haben. Die Verbindungsstufen sind für Volumen ganz die nämlichen wie für Atome.

Alle Körper die chemische Verwandtschaft zu einander haben, nehmen wenn sie sich berühren entgegengesetzte Elektricitäten<sup>1)</sup> an, deren Intensität im Verhältniss zu ihrer chemischen Verwandtschaft steht. Geht der mechanische Contact in chemische Verbindung über, so hören augenblicklich alle Zeichen von Elektricität auf, die entgegengesetzten Elektricitäten neutralisiren sich, wodurch die bei chemischen Verbindungen wahrgenommene Wärme erzeugt wird. Versetzt man die Elemente einer chemischen Verbindung durch den Einfluss der elektrischen Säule wieder in elektrisch-polaren Zustand, so trennen sie sich, die chemische Verbindung wird zersetzt.

Nach den Versuchen über die gegenseitigen elektrischen Beziehungen der Körper theilt man dieselben ein in elektropositive und elektronegative. Die zur ersten Classe gehörigen Elemente oder ihre Oxyde, Sulfide etc. nehmen positive Elektricität an, wenn sie mit den Elementen, Oxyden, Sulfiden der zweiten Classe in Berührung kommen. Im Allgemeinen ist die elektrische Natur eines Oxyds abhängig von der des Radicals. Es kann deshalb nicht wie Lavoisier annahm der Sauerstoff das saermachende Princip sein, denn er ist ja so gut Bestandtheil der Base wie der Säure.

Wenn man an einem Körper Elektricität beobachtet, so finden sich die entgegengesetzten Elektricitäten immer an zwei verschiedenen Punkten concentrirt. Freie Elektricität können wir uns ohne diese Polarität gar nicht vorstellen. Dieselbe Polarität aber müssen auch die kleinsten Theilchen eines Körpers haben, denn Atome lassen sich nicht denken ohne die Eigenschaften des Ganzen. Die elektrischen Pole der Atome sind ungleich stark; je nachdem der eine oder der andere Pol mächtiger ist sind die Atome elektropositiv oder elektronegativ. Die Stärke der chemischen Verwandtschaft ist aber nicht allein durch diese specifische Unipolarität bedingt, sondern durch die Intensität der Polarisation überhaupt, welche Intensität keine

<sup>1)</sup> Vergl. den Art. Elektrochemische Theorie, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 758.

constante Grösse ist, vielmehr wesentlich von der Temperatur abhängt. Manche Körper die bei niederer Temperatur eine schwache Polarität haben erlangen bei Rothgluth eine sehr starke z. B. die Kohle, während umgekehrt bei einigen in höheren Wärmegraden jede Spur von Polarisation verschwindet, z. B. beim Gold.

Da jede chemische Verbindung Product zweier entgegengesetzter Kräfte ist, so führt die elektrochemische Theorie zu denselben Beziehungen zwischen Atomen erster, zweiter, dritter . . . Ordnung, wie dies die Atomentheorie verlangte.

Was man chemische Verwandtschaft nennt, ist mit allen ihren Abänderungen nichts Anderes als die Wirkung der elektrischen Polarität der Atome. Die Elektrizität ist die Ursache aller chemischen Thätigkeit; sie ist die Quelle des Lichts und der Wärme die man bei chemischen Erscheinungen wahrnimmt, und die vielleicht nur Umwandlungen der Elektrizität sind, freilich durch uns noch unbekannte Ursachen bewirkt.

Um chemische Wirkung auszuüben müssen wenigstens die Atome des einen der zusammengesetzten Körper beweglich sein, damit sie den Atomen des anderen leicht die entgegengesetzten Pole zuwenden können. Daraus erklärt sich der alte Satz: *corpora non agunt nisi soluta*. Bei gasförmigen Körpern ist zu grosse Verdünnung öfters ein Hinderniss der chemischen Verbindung; da jedes polarisirte Atom eben nur einen der Intensität seiner Polarisation proportionalen Wirkungskreis hat, muss zu grosser Abstand der Atome von einander ihre Verbindung erschweren.

Die aus einer Basis und einer Säure zusammengesetzten Salze üben noch unter sich elektrische Reaction von zweierlei Art auf einander aus, nämlich zersetzende durch deren Wirkung sich die Elemente in anderer Ordnung mit einander verbinden, und verbindende indem sich zwei Salze zu einem Doppelsalz vereinigen, wobei alsdann das eine Salz eine elektropositive das andere eine elektronegative Reaction ausübt. Die erstere hängt von der specifischen elektrischen Reaction der einzelnen Elemente ab, die das Bestreben haben sich vollständiger zu neutralisiren, und wird doppelte Wahlverwandtschaft genannt; die zweite hängt im Gegentheil von der elektrischen Reaction des zusammengesetzten Atoms ab, welches als Ganzes mit Beibehaltung seiner Zusammensetzung besser neutralisirt zu werden strebt.

Wenn wir annehmen, dass die Atome der verschiedenen Elemente Kugeln von gleicher Grösse sind, so muss dieselbe Anzahl von Atomen auf gleiche Weise mit einander vereinigt dieselbe Krystallgestalt hervorbringen. Dies ist das Gesetz des Isomorphismus. Als umgekehrte Folgerung ergiebt sich, dass dieselbe Anzahl gleich grosser sphärischer Atome, wenn ihre Ordnung zu einander verschieden ist, ungleiche Form hervorbringen muss; nur so sind die Verhältnisse erklärbar, die man als isomerische, polymerische, metamerische Modificationen unterscheidet.

Von chemischer Verbindung wesentlich verschieden ist die Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten sowie die Absorption von Gasen durch flüssige oder durch feste Körper, welche Erscheinungen im Allgemeinen zu derselben Classe gehören. Chemische Verbindung ist charakterisirt durch bestimmte Proportionen, Auflösung durch Symmetrie. Die Theilchen des aufgelösten Körpers lagern sich in die Zwischenräume des Lösungsmittels, indem sie dieselben erweitern,



daher die Ausdehnung der Flüssigkeiten bei Auflösung fester Körper. Sind mehrere Körper in derselben Flüssigkeit aufgelöst, so nehmen die Atome der aufgelösten Körper unter sich und zu denen des Lösungsmittels symmetrische Stellung ein. Dies bedingt die Erscheinung der unvollkommenen Zersetzung. Fügt man einer Lösung von salpetersaurem Kali Schwefelsäure zu, so bleiben die Salpetersäure-Atome mit den Atomen des gebildeten schwefelsauren Kalis in einem symmetrisch geordneten Atomcomplex, und stoßen durch ihre negative Polarität eine gewisse Anzahl ebenfalls negativer Schwefelsäure-Atome ab, indem sie ihnen die Basis entziehen. Diese Wirkung steht im zusammengesetzten Verhältniss des Unterschieds zwischen den Graden der Verwandtschaft, welche beide entgegenwirkende Säuren zu Kali haben, d. h. der verschiedenen Intensität ihrer Polarisirung und der Anzahl ihrer gegenwärtigen Atome; dies ist Berthollet's chemische Masse. Ist die eine der Säuren unauflöslich und geht in dem Maass als sie frei wird in den gasförmigen Zustand über, so werden ihre Atome statt sich um die Verbindung zu lagern sich vielmehr von ihr entfernen und können ihre Polarität nicht geltend machen. Ist dagegen die neue Verbindung mit einer der beiden Säuren unauflöslich, so scheidet sie sich in dem Maass als sie gebildet wird aus der Flüssigkeit ab; die schwächere Weinsäure entzieht der Salpetersäure des salpetersauren Bleis das Bleioxyd, indem sie einen Niederschlag von weinsaurem Blei bildet. So sehen wir die symmetrische Vertheilung der Atome des aufgelösten Körpers zwischen denen des Lösungsmittels Erscheinungen hervorbringen, die, wenn sich alle auf einander wirkenden Körper in Lösung erhalten, vollkommen dieselben sein müssen, als wenn Verbindungen in allen Verhältnissen möglich wären, wie Berthollet annimmt. (Vergl. d. Art. Verwandtschaft.)

Die Salze zerfallen in zwei Classen: in Haloidsalze und Amphidsalze (s. Bd. VII, S. 207). Die ersteren sind Atome erster Ordnung, Verbindung eines Metalls mit einem Salzbildner, z. B. Chlornatrium; die Amphidsalze sind Atome zweiter Ordnung entstanden durch Vereinigung einer elektropositiven mit einer elektronegativen Verbindung desselben Elements meistens des Sauerstoffs. Diesen Salzen entsprechen zwei Arten von Säuren, Wasserstoffsäuren und Sauerstoffsäuren. Diejenigen Sauerstoffsalze sind neutral, in welchen der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis in einem bestimmten für jede Säure durch Versuche ermittelten Verhältniss steht. In den neutralen schwefelsauren Salzen enthält die Säure dreimal so viel Sauerstoff als die damit verbundene Basis; in den neutralen Salzen der Salpetersäure verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie eins zu fünf. (Vergl. d. Art. Säuren Bd. VII, S. 22.)

Die elektrochemische Theorie wendete Berzelius auch zur Erklärung der organischen Verbindungen an, d. h. er betrachtete dieselben ebenso wie die unorganischen Verbindungen als aus einem elektropositiven und einem elektronegativen Bestandtheil zusammengesetzt. Den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern findet er darin, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical haben, während alle organischen Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radical bestehen. Bei den Pflanzensubstanzen besteht das Radical im Allgemeinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bei den Thierstoffen aus Kohlenstoff Wasserstoff und Stickstoff.

Ähnlich hatte schon Lavoisier diesen Unterschied aufgefasst. Unter *radical oxalique, malique, citrique* versteht er den mit Sauerstoff verbundenen aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Bestandtheil der Oxalsäure, Aepfel- oder Citronensäure.

Der erste Versuch, die Constitution organischer Verbindungen durch Annahme bestimmt formulirter Atomgruppen als Bestandtheile dieser Verbindungen zu erklären wurde von Dumas und Boullay gemacht.

Gay-Lussac hatte gefunden, dass die Dichte des Alkoholdampfes <sup>1)</sup> gleich ist der Summe der Dichten des ölbildenden Gases und des Wassers, die des Aethers gleich der doppelten Dichte des ölbildenden Gases plus der des Wassers, und er hatte die Vermuthung ausgesprochen, der Alkohol bestehe aus 1 Vol. ölbildenden Gases vereinigt mit 1 Vol. Wasserdampf, der Aether aus 2 Vol. ölbildenden Gases mit 1 Vol. Wasser.

Diese Vermuthung wurde von Dumas und Boullay aufgegriffen. Aus ihrer Untersuchung über die zusammengesetzten Aether ziehen diese Chemiker unter anderen folgende Schlüsse <sup>2)</sup>:

Der Zweifach-Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas) spielt die Rolle einer starken Basis, er sättigt die Säuren ebenso wie Ammoniak; wenn er in Wasser löslich wäre, würde er wohl die meisten Reactionen dieses Alkalis zeigen.

Alkohol und Aether sind Hydrate des Zweifach-Kohlenwasserstoffes.

Die zusammengesetzten Aether sind Salze dieses Kohlenwasserstoffes, wasserfreie Salze wenn sie mit Wasserstoffsäuren, wasserhaltige wenn sie mit Sauerstoffsäuren gebildet wurden.

Mehrere Säuren sind fähig mit Zweifach-Kohlenwasserstoff saure Salze zu bilden; diese sauren Salze vereinigen sich mit Basen zu Doppelsalzen, wie z. B. die weinschwefelsauren Salze.

Diese Vorstellung von der Constitution des Alkohols und seiner Abkömmlinge wird Aetherintheorie genannt.

Nachdem Liebig und Wöhler in ihrer berühmten Arbeit über das Radical der Benzoësäure dargethan hatten, dass ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff zusammengesetzter Atomcomplex die Rolle eines Elements spielend sich aus einer Verbindung in eine ganze Reihe von Verbindungen unzersetzt übertragen lasse, nachdem somit die Annahme zusammengesetzter Radicale in den organischen Verbindungen experimentell gerechtfertigt war, stellte Berzelius den Dumas'schen Ansichten die Hypothese entgegen, der Aether sei das Oxyd des zusammengesetzten Radicals  $C_4H_5$ . Dieser Betrachtungsweise schloss sich sofort Liebig an; nach ihm heisst dieses Radical Aethyl. Er befestigte und erweiterte diese Theorie, indem er durch genaue Untersuchung der weinschwefelsauren Salze und des Aetherbildungsprocesses die Unhaltbarkeit der Dumas'schen Ansichten nachwies. Durch Ausdehnung der so für den Aether gewonnenen Anschauung auf die gesammte organische Chemie entstand die Radicaltheorie (vergl. die-

<sup>1)</sup> Der Alkohol mit seinen zahlreichen Abkömmlingen, Aether, Essigsäure etc., spielen in der neueren Chemie etwa dieselbe Rolle wie der Verbrennungsprocess in der Chemie des vorigen Jahrhunderts, d. h. an der Erklärung der Zusammensetzung dieser Körper entwickelt sich die theoretische Chemie.

<sup>2)</sup> Annal. de chem. et de phys. [2.] T. XXXVII, p. 52.

sen Art. Bd. VI, S. 802), deren wesentlichster Inhalt sich in folgenden Sätzen ausdrückt <sup>1)</sup>:

Es giebt nur eine sichere Methode, sich einen Begriff von der Zusammensetzung organischer Verbindungen zu bilden, nämlich Vergleichung mit unorganischen Verbindungen. In der unorganischen Chemie betrachtet man alle Verbindungen binärisch, d. h. aus einem positiven und einem negativen Bestandtheil zusammengesetzt. Bei den organischen ist wenigstens der eine dieser Bestandtheile ein zusammengesetzter Körper, der in der Verbindung dieselbe Rolle spielt wie die einfachen Radicale in den unorganischen Verbindungen. Die Natur dieser Radicale ist wiederum bedingt durch den elektrischen Gegensatz der in ihnen enthaltenen Elemente. Wir müssen, sagt Berzelius, für die organischen Verbindungen zwei Arten von Formeln haben, wovon ich die der wir uns seither bedienten empirische nenne, weil sie nur das Resultat der Analyse ohne alles Raisonement darüber enthalten; so z. B. ist die empirische Formel des Aethers  $C_4H_5O$ ; die anderen will ich rationelle nennen, weil sie bezwecken, einen Begriff zu geben von den beiden elektrochemisch entgegengesetzten Körpern aus denen man das Atom gebildet annimmt. Solcher rationeller Formeln für die Aethylverbindungen giebt Berzelius folgende:



Oxyd . . .	$AeO$ . . .	Aether
Oxydhydrat .	$AeOHO$ . . .	Alkohol
Chlorür . . .	$AeCl$ . . .	Leichter Salzäther
Bromür . . .	$AeBr$ . . .	Bromwasserstoffäther
Nitrit . . .	$AeO.NO_3$ . . .	Salpeteräther
Acetat . . .	$AeO.C_4H_3O_3$ .	Essigäther
Subacetat . .	$3(AeO).C_4H_3O_3$	Acetal.

Die Radicaltheorie erwarb sich allgemeinen Beifall, selbst Dumas <sup>2)</sup> bekannte sich zu ihr; doch nicht für lange. Die Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf organische Verbindungen ergaben bald eine rasch zunehmende Zahl von Thatsachen, die mit der elektrochemischen Theorie unvereinbar erschienen.

Gay-Lussac beobachtete, dass das Wachs wenn es mit Chlor behandelt wird Wasserstoff verliert, indem es ein Volumen Chlor aufnimmt, welches dem des entzogenen Wasserstoffes gleich ist. Dumas fand, dass das Terpentinöl sich ähnlich verhält und 8 Vol. Wasserstoff gegen 8 Vol. Chlor austauscht. Aus einer Reihe ähnlicher Resultate glaubt Dumas <sup>3)</sup> das Gesetz folgern zu können, dass wasserstoffhaltige Körper, wenn sie durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff Wasserstoff verlieren, eine dem entzogenen Wasserstoff äquivalente Menge des einwirkenden Elementes aufnehmen. Dieses Gesetz der Metalepsie oder Substitution (vergl. diesen Art. Bd. VIII, S. 404) entwickelt er später, nachdem er die Chloressigsäure entdeckt hatte, unter dem Einfluss von Laurent und Regnault zur Theorie der Typen <sup>4)</sup>:

Wenn eine wasserstoffhaltige Substanz mit Chlor, Brom, Jod,

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 174. — Berzelius, Jahresber. Bd. XIII, S. 185. — <sup>2)</sup> Journ. de chim. méd. [2.] T. III, p. 618. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVI, p. 143. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 101; Bd. XXXIII, S. 179, 259; Bd. XXXV, S. 129, 281; Bd. XLIV, S. 66.



Sauerstoff behandelt Wasserstoff verliert und eine Menge dieser Elemente aufnimmt, welche der des entzogenen Wasserstoffes äquivalent ist, so behält diese Substanz ihren Typus bei, indem das eintretende Element die Stelle des ausgetretenen einnimmt und dessen Rolle spielt.

Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten der Elemente enthalten und welche dieselben chemischen Haupteigenschaften haben, sind als demselben chemischen Typus angehörig zu betrachten.

Wenn durch Substitution der chemische Charakter einer Verbindung wesentlich geändert, die Anzahl der Aequivalente der Elemente aber dieselbe geblieben ist, so gehören die beiden Körper zwar nicht mehr zu demselben chemischen wohl aber zu demselben molekularen oder mechanischen Typus.

Demselben chemischen Typus z. B. gehören an:

Essigsäure . . .	$C_4H_4O_4$	Chloroform . .	$C_2HCl_3$
Chloressigsäure .	$C_4HCl_3O_4$	Jodoform . . .	$C_2HI_3$
		Bromoform . .	$C_2HBr_3$

Zu dem gleichen molekularen Typus sind zu rechnen:

$C_2H_4$	Sumpfgas
$C_2OH_3$	Methyläther
$C_2O_3H$	Ameisensäure
$C_2Cl_3H$	Chloroform
$C_2I_3H$	Jodoform
$C_2Br_3H$	Bromoform
$C_2OH_2Cl$	Einfach gechlorter Methyläther
$C_2OCl_2$	Dreifach gechlorter Methyläther
$C_2ClH_3$	Salzsaures Methylen
$C_2Cl_2H_2$	Einfach gechlortes salzsaures Methylen
$C_2Cl_4$	Chlorkohlenstoff.

Die Substitution, erklärt Dumas weiter, spielt in der organischen Chemie dieselbe Rolle wie der Isomorphismus in der anorganischen; der Alaun z. B. ist ein Typus; Wasserstoffhyperoxyd ist der Typus der Hyperoxyde.

Nicht allein elementare Atome können substituierend auftreten, sondern auch zusammengesetzte Körper wie Cyan, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Untersalpetersäure, Amid; ebenso können sich die als organische Radicale bezeichneten Körper verhalten, die ihrerseits aber nicht beständig sind, vielmehr durch Substitution mancherlei Veränderung erleiden können.

Das Substitutionsgesetz ist nur der Ausdruck von Thatsachen, die Typentheorie giebt deren Erklärung. Nicht weil äquivalente Vertretung stattfindet erhält sich der Typus, sondern die Beständigkeit des Typus, die Kraft, welche die Atome in der gegebenen Ordnung zu erhalten strebt, ist die Ursache der Vertretung des entzogenen Elementes durch ein anderes.

Nach der Ansicht der elektrochemischen Theorie ist es die Natur der elementaren Theilchen, welche die Haupteigenschaften der Körper bedingt, während nach der Typentheorie die Eigenschaften vorzugsweise aus der Lagerung der Theilchen hervorgehen.

Noch bevor Dumas die Typentheorie aufgestellt hatte, war von Laurent ebenfalls aus dem Substitutionsgesetz doch mehr im Anschluss

an die frühere Aetherintheorie ein System abgeleitet worden welches unter dem Namen Kern-Theorie bekannt ist.

Laurent nimmt in jeder organischen Verbindung einen Kern an; die einfachsten Kerne oder Stammkerne sind isolirbare Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoff und Wasserstoff in paaren Atomzahlen enthaltend. Durch Anlagerung von elementaren oder zusammengesetzten Atomen an den Kern entstehen die verschiedenen Verbindungen. Die Wasserstoffatome des Kerns können durch andere elementare oder zusammengesetzte Atome substituirt werden welche die Stelle der Wasserstoffatome einnehmen, so entstehen die Nebenkerne.

Die Kerne denkt sich Laurent als geometrische Figuren, deren Theile die den Kern bildenden Atome sind. Wird ein solcher Theil herausgenommen ohne Ersatz, so ist die Figur zerstört; wird aber der herausgenommene Theil durch ein anderes Atom ersetzt, so bleibt die Figur bestehen. Die Fundamenteigenschaften der Verbindung werden deshalb durch Substitution der Elemente des Kerns nicht verändert, wohl aber durch Substitution der an den Kern angelagerten Atome die viel leichter gegen andere auszutauschen oder auch wegzunehmen sind. Durch Anlagerung von 2 At. Sauerstoff an den Kern entstehen die neutralen Oxyde, durch 4 At. Sauerstoff die einbasischen Säuren. Z. B.:

Stammkern Vine (ölbildendes Gas) . .  $C_4H_4$

Verbindungen des Stammkerns:

Aether . . . . .	$C_4H_4 + HO$
Alkohol . . . . .	$C_4H_4 + 2HO$
Chloräthyl . . . . .	$C_4H_4 + HCl$
Aldehyd . . . . .	$C_4H_4 + O_2$
Essigsäure . . . . .	$C_4H_4 + O_4$
Elaylchlorid . . . . .	$C_4H_4 + Cl_2$

Abgeleitete Kerne:

Sauerstoffkern (unbekannt) .	$C_4H_2O_2$
Oxalsäure . . . . .	$C_4H_2O_2 + O_6$
Chlorkern . . . . .	$C_4HCl_3$
Chloral . . . . .	$C_4HCl_3 + O_2$
Trichloressigsäure .	$C_4HCl_3 + O_4$
Chlorkern (Chlorkohlenstoff)	$C_4Cl_4$
Perchlorvinäther	$C_4Cl_4 + ClO$
Kohlensesquichlorid	$C_4Cl_4 + Cl_2$
Amidkern . . . . .	$C_4(H_2N)H_3$
Acetamid . . . . .	$C_4(H_2N)H_3 + O_2$
Glycocoll . . . . .	$C_4(H_2N)H_3 + O_4$

Die Kerntheorie ist als Theorie niemals zu nur einigermaßen verbreiteter Anerkennung gelangt; als erstes System aber welches alle organischen Verbindungen nach einem consequent durchgeführten Princip übersichtlich ordnete ist sie nicht ohne Nutzen für die Chemie gewesen. Aus demselben Grunde wählte sie L. Gmelin zur Grundlage seines Handbuchs.

Berzelius <sup>1)</sup> konnte unmöglich die Substitution anerkennen. Er betrachtete ja die Radicale als unveränderliche Atomgruppen, entstanden durch den elektrischen Gegensatz der sie bildenden Elemente, wie

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 113; Bd. XXXII, S. 72; Bd. XXXVI, S. 225. — Berzelius, Jahresber. Bd. XIX, S. 361; Bd. XX, S. 260.

konnte er für möglich halten, dass das elektronegative Chlor den elektropositiven Wasserstoff vertrete und dessen Rolle spiele. Auch säumte er nicht die Substitutionerscheinungen im Sinne der dualistischen Theorie zu deuten. Den von den französischen Chemikern aufgestellten Formeln stellte er rationelle Formeln entgegen nach dem Muster der früher schon von ihm für die Oxychloride oder Sulfochloride unorganischer Elemente gebrauchten. Zugleich verwarf er aufs Entschiedenste die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale<sup>1)</sup> wie das von Liebig und Wöhler für die Benzoësäure angenommene Benzoyl  $C_{14}H_5O_2$ ; es liegt im Begriff des Wortes Radical, sagte er, dass dasselbe den Körper bedeutet, welcher im Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist. Solche Formeln sind z. B.:

	Berzelius	Dumas
Schwefelsaures Schwefelchlorid . . . . .	$SEl_3 + 2SO_3$	$SO_2El$
Dumas' Chloressigsäure	$C_2El_3 + C_2O_3$	$C_4El_3O_3$
Phosgen . . . . .	$CEl_2 + CO_2$	$COEl$
Molybdänsaures Molybdänchlorid . . . . .	$MoEl_3 + 2MoO_3$	$MoO_2El$
Wolframsaures Wolframchlorid . . . . .	$2WEl_3 + WO_3$	$WOEl_2$
Wolframsaures Wolframchlorid . . . . .	$WEl_3 + 2WO_3$	$WO_2El$
Chromsaures Chromsuperchlorid . . . . .	$CrEl_3 + 2CrO_3$	$CrO_2El$
Ether chloruré (Malaguti)	$2(C_4H_3)El_3 + (C_4H_3)O_3$	$C_4H_3El_2O$
Ether sulfuré „	$2(C_4H_3)S_3 + (C_4H_3)O_3$	$C_4H_3S_2O$
Ether chlorosulfuré „	$\begin{cases} 2(C_4H_3)S_3 + (C_4H_3)O_3 \\ 2(C_4H_3)El_3 + (C_4H_3)O_3 \end{cases}$	$C_4H_3SElO$
Chlorbenzoyl . . . . .	$(C_{14}H_5)El_3 + 2(C_{14}H_5)O_3$	$C_{14}H_5ElO_2$

Wir können uns nicht wundern, dass Berzelius mit einem gewissen Starrsinn für eine Theorie kämpfte, zu deren Begründung er eine fast übermenschliche Arbeitskraft entfaltet und die er zu einer solchen Vollendung entwickelt hatte, dass sie für einige Zeit die Gesamtmasse der chemischen Thatsachen erklärend umfasste. Freilich kann es uns ebensowenig befremden, dass die obigen Berzelius'schen Formeln keinen Anklang fanden. Sie geben nicht die entfernteste Vorstellung von Entstehen und Verhalten dieser Körper, sondern sind durch rein mechanische Manipulation aus der empirischen Formel hervorgegangen. Namentlich hob Liebig hervor, dass die einfachen Bildungs- und Zersetzungsweisen der Benzoylverbindungen mit jenen complicirten Formeln schlechterdings nicht in Einklang stehen.

Der Chloressigsäure hatte Berzelius eine andere Constitution zugeschrieben wie der Essigsäure; die letztere galt ihm als das Trioxyd des Acetyl  $(C_4H_3)O_3$ , während er die erstere für mit Kohlen- sesquichlorid gepaarte Oxalsäure erklärte. Als es Melsens gelang, die Chloressigsäure wieder in Essigsäure zurückzuführen, musste Berzelius die Analogie in der Constitution beider Säuren anerkennen. Er sprach die Vermuthung aus, diese Analogie bestehe darin dass beide Säuren ge-

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresber. Bd. XIX, S. 343.



paarte Öxalsäuren seien; der Paarling der Essigsäure sei Methyl ( $C_2H_3$ ), der der Chloressigsäure Chlorkohlenstoff ( $C_2Cl_3$ ). Da man damals annahm der Paarling habe wenig Einfluss auf die Eigenschaften der gepaarten Verbindung, namentlich aber keinen auf die Sättigungscapacität, so war die Aehnlichkeit von Essigsäure und Chloressigsäure hinlänglich erklärt, die eigentliche Frage, um die es sich handelte: „sind die Radicale unveränderliche Atomgruppen oder nicht?“ war umgangen.

Die Mehrzahl der Chemiker anerkannten die Substitution als Thatsache für die Fälle, in denen ein Element durch ein anderes ersetzt wird ohne wesentliche Aenderung des chemischen Verhaltens, verwarfen aber aufs Entschiedenste die Typentheorie, als das Substitutionsgesetz weit über seine Grenzen ausdehnend <sup>1)</sup>. Liebig, des heftigen Streites müde, empfiehlt dringend den Gebrauch rein empirischer Formeln; er fühlte, dass die bekannten Thatsachen einen Einblick in die Constitution organischer Verbindungen noch nicht gestatteten und dass der einzig sichere Weg zur Erreichung dieses Ziels eingehendes Studium der chemischen Verbindungen, Vermehrung der thatsächlichen Kenntnisse sei. Es haben denn auch seine Arbeiten auf die Entwicklung der Chemie den mächtigsten Einfluss, seine Untersuchungen der organischen Säuren bilden eine Grundlage der noch jetzt herrschenden Ansichten über die Constitution der Säuren und Salze.

Humphrey Davy hatte bekanntlich nachgewiesen, dass das Chlor ein einfacher Körper und dass die Salzsäure dessen Wasserstoffverbindung sei. Davy fand weiter, dass in die Salzsäure 2, 4, 6, 8 At. Sauerstoff eintreten können, dass aber die so entstehenden Chlorsäuren die Sättigungscapacität der Salzsäure unverändert beibehalten:

Salzsäure . . . . .	$ClH$
Unterchlorige Säure . .	$ClO_2H$
Chlorige Säure . . . .	$ClO_4H$
Chlorsäure . . . . .	$ClO_6H$
Ueberchlorsäure . . . .	$ClO_8H$

Um diese auffallende Erscheinung, sowie die augenscheinliche Aehnlichkeit zwischen Sauerstoffsäuren und Haloidsäuren zu erklären, stellte Davy die Hypothese auf, das eigentlich sauermachende Princip sei der Wasserstoff<sup>2)</sup>, welche Ansicht von Dulong bestimmter dahin ausgesprochen wurde: Alle Säuren sind ähnlich wie die Salzsäure binäre Verbindungen von Wasserstoff mit einem elektronegativen Körper, der entweder elementar oder eine Verbindung mehrerer elementarer Atome sein kann. Die Oxalsäure ist  $(C_2O_4) + H$ , die Salpetersäure  $(NO_6) + H$ , die Salzsäure  $Cl + H$ . Diese sogenannte Wasserstoffsäurentheorie wendet Liebig zur Erklärung der bei Untersuchung einer ganzen Reihe von organischen Säuren gefundenen Verbindungsverhältnisse an.

Als Atom einer Säure hatte Berzelius diejenige Quantität Säure bezeichnet welche ein Atom Basis neutralisirt; nur wenn die Formel der Säure nicht weiter theilbar war nahm man an, dass ein Atom Säure sich mit mehreren Atomen Basis vereinige, so bei der Phosphorsäure, denn Bruchtheile von Atomen widersprechen dem Begriff Atom. Lie-

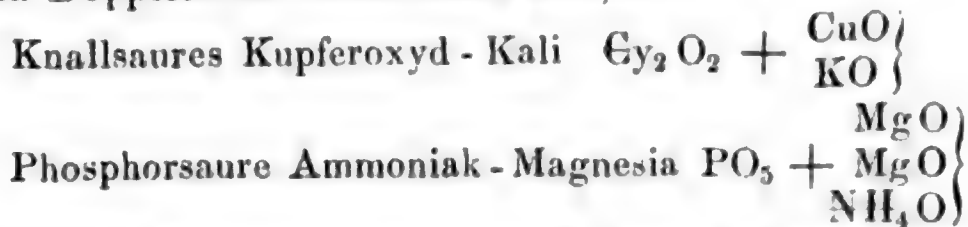
<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 301.

<sup>2)</sup> Vergl. d. Art. Säuren Bd. VII, S. 22.

big fand nun, dass eine grosse Anzahl organischer Säuren sich verhalten wie die Phosphorsäure und deshalb als mehrbasisch zu betrachten sind.

Säuren, sagt Liebig <sup>1)</sup>, sind gewisse Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle. Neutrale Salze sind diejenigen Verbindungen derselben Classe, worin dieser Wasserstoff durch Metalle vollständig vertreten ist. Die wasserfreien Säuren erhalten die Eigenschaft mit Metalloxyden Salze zu bilden erst beim Hinzukommen von Wasser, oder es sind Verbindungen welche in höherer Temperatur die Metalloxyde zerlegen. Beim Zusammenbringen einer Säure mit einem Metalloxyd wird der Wasserstoff in den meisten Fällen abgeschieden in der Form von Wasser; für die Constitution der neuen Verbindung ist es völlig gleichgültig, auf welche Weise man sich das Auftreten dieses Wassers denkt; in vielen Fällen wird es durch Reduction der Metalloxyde gebildet, in manchen mag es auf Kosten der Säure entstehen. Man weiss nur, dass ohne Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kein Salz gebildet werden kann und dass die Constitution der Salze analog ist den Wasserstoffverbindungen die man Säuren nennt. Dass die Metalle in den Salzen nicht als Oxyde enthalten sein können, geht aus dem Verhalten des Schwefelcyansilbers gegen Schwefelwasserstoff hervor. Enthielte dieses Salz das Silber als Schwefelsilber, wie könnte es durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden? Das Schwefelcyansilber ist aber dem cyansauren Silber ganz analog zusammengesetzt, denn man kann darin den Schwefel durch Sauerstoff und wieder den Sauerstoff durch Schwefel ersetzen. Aus demselben Grunde erklärt sich auch die scheinbare Anomalie, dass das Silberoxyd mit fast allen mehrbasischen Säuren viel leichter Neutralsalze bildet, als die doch viel positiveren Alkalien. Das leicht reducirbare Silberoxyd ist viel geneigter, den Wasserstoff der Säuren zu oxydiren als die Alkalien, in denen der Sauerstoff mit grosser Kraft gebunden ist.

Im Allgemeinen ist die Sättigungscapacität einer Säure abhängig von der Anzahl der in ihr enthaltenen Wasserstoffatome, welche durch Metalle vertretbar sind. Die Säuren sind einbasisch, zwei- oder dreibasisch. Zweibasische Säuren bilden mit derselben Basis zwei Salze, ein saures in welchem nur die Hälfte des vertretbaren Wasserstoffs der Säure gegen ein Metall ausgetauscht ist, und ein neutrales worin der ganze Wasserstoff durch Metall vertreten ist. Dreibasische Säuren bilden drei verschiedene Classen von Salzen. Noch wichtiger für den Charakter einer mehrbasischen Säure ist die Fähigkeit Salze zu bilden, welche verschiedene Metalle enthalten, aber von den gewöhnlichen Doppelsalzen verschieden sind, z. B.:

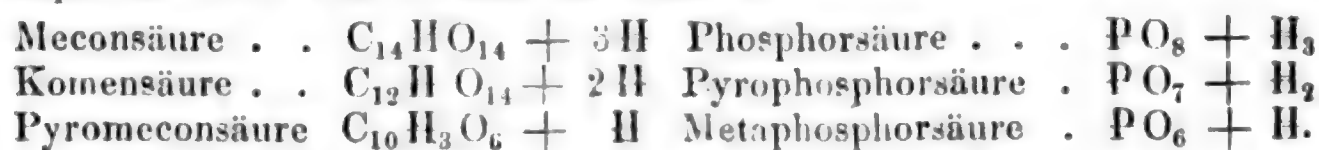


Wenn eine einbasische Säure auch Salze mit mehreren Atomen Basis sogenannte basische Salze bildet, so wird bei Bildung dieser Salze doch immer nur ein Aequivalent Wasser abgeschieden

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 138.

daran erkennt man, dass dies nicht Salze einer mehrbasischen Säure sondern Verbindungen des Neutralsalzes mit einem oder mehr Atomen Basis sind. Ebenso können einbasische Säuren auch saure Salze bilden; diese unterscheiden sich von den sauren Salzen mehrbasischer Säuren dadurch, dass bei Neutralisation dieser Salze mit einer von der schon darin enthaltenen verschiedenen Basis zwei verschiedene Salze entstehen, während aus dem sauren Salz einer mehrbasischen Säure unter diesen Umständen meist ein beide Basen enthaltendes Neutralsalz oder Doppelsalz entsteht.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der mehrbasischen Säuren ist die Bildung von Anhydriden oder Säuren von geringerer Sättigungscapacität durch den Einfluss der Hitze z. B.



Liebig schliesst seinen denkwürdigen Aufsatz über die Constitution der organischen Säuren, indem er die Vermuthung ausspricht, dass auch zwischen Basen und Säuren ein wirklicher Constitutionsunterschied nicht stattfindet. Es ist wahrscheinlich, sagt er, dass man dazu gelangen wird, Wasserstoffverbindungen der Radicale von Meconsäure oder Chinasäure darzustellen welche Basen sind. Eine solche Wasserstoffverbindung kennen wir schon in dem Phosphorwasserstoff, der gegen Jodwasserstoff die Rolle einer Basis spielt, während er sich gegen manche Metalloxyde als Säure verhält.

Zu den von Liebig aufgestellten Merkmalen der Mehrbasichkeit einer Säure wurden bald neue und besonders charakteristische aufgefunden<sup>1)</sup>.

Eine einbasische Säure giebt niemals bei Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft saure Salze, sie bildet nur ein Silbersalz und nur ein Ammoniaksalz, sie bildet nur einen und zwar einen neutralen Aether, der die Elemente des Säurehydrats plus Alkohol minus Wasser enthält ( $Ac = \text{Säure minus vertretbaren Wasserstoff}$ ;  $R = \text{Alkoholradical}$ ):



sie bildet nur eine neutrale Amidverbindung:



Die ohne Zersetzung flüchtigen organischen Säuren sind meist einbasisch.

Eine zweibasische Säure bildet zwei Aetherverbindungen:



sie bildet ferner zwei Amidverbindungen:



Aus den meisten zweibasischen Säuren lassen sich durch Wärme zwei Atome Wasser austreiben, wodurch Anhydride entstehen.

Eine dreibasische Säure bildet drei Reihen von Salzen, drei verschiedene Aether- und drei Amidverbindungen:

<sup>1)</sup> Comptes rendus par Laurent et Gerhardt 1851, S. 129.



	H			
Säure	Ac H			
	H			
	H	H	M	
Salze	Ac H	Ac M	Ac M	
	M	M	M	
neutraler Aether	. . . . . (AcH <sub>3</sub> + 3RO.HO) — 6HO			
einbasische Aethersäure	. . . . . (AcH <sub>3</sub> + 2RO.HO) — 4HO			
zweibasische Aethersäure	. . . . . (AcH <sub>3</sub> + ROHO) — 2HO			
neutrales Amid	. . . . . (AcH <sub>3</sub> + 3NH <sub>3</sub> ) — 6HO			
einbasische Aminsäure	. . . . . (AcH <sub>3</sub> + 2NH <sub>3</sub> ) — 4HO			
zweibasische Aminsäure	. . . . . (AcH <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> ) — 2HO			

Die Betrachtung der mehrbasischen Säuren hatte zur genauen Unterscheidung zwischen Aequivalent und Atomgewicht geführt. Während man das Aequivalent eines Elements oder einer Verbindung bestimmen kann, ohne dessen Eigenschaften, ohne die Zusammensetzung der Verbindung zu kennen, muss man das ganze chemische Verhalten eines Körpers zu Rathe ziehen, um dessen relatives Atomgewicht festzustellen. Die Menge Bernsteinsäure, welche der durch HCl ausgedrückten Menge Salzsäure aequivalent ist, wäre C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; die Bernsteinsäure giebt aber durch ihr chemisches Verhalten zu erkennen, dass sie zweibasisch ist d. h. die kleinste Menge Bernsteinsäure, die mit den Eigenschaften der Bernsteinsäure denkbar ist, das Atom dieser Säure, muss äquivalent sein zwei Atomen HCl. Man schreibt deshalb die Atomformel der Bernsteinsäure nicht C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sondern C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>.

In dem Maass als man die Eigenschaften der Körper genauer kennen lernte, mehrten sich natürlich die Anhaltspunkte zur Feststellung der relativen Atomgewichte.

Man hatte gefunden, dass die Formeln fast aller organischen Verbindungen nur gerade Anzahlen<sup>1)</sup> von Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel-Atomen enthalten, dass die Summe aller übrigen Bestandtheile stets theilbar ist durch vier wenn die Formeln in den Berzelius'schen Atomgewichtszeichen (Wasser = H<sub>2</sub>O) geschrieben sind, oder ebenfalls eine gerade Zahl ist wenn in Aequivalentzeichen (Wasser = HO) geschrieben. Man nennt diese Regelmässigkeit wohl „Gesetz der paaren Atomzahlen“.

Ferner hatte man beobachtet, dass fast alle flüchtigen organischen Verbindungen im Dampfzustand gleiches specifisches Volum zeigen, d. h. dass die durch die Formeln ausgedrückten Mengen in Gasform gleichen Raum einnehmen, und zwar den doppelten wie die meisten flüchtigen unorganischen Verbindungen, wie Wasser HO, Kohlensäure CO<sub>2</sub>, Kohlenoxyd CO, schwefelige Säure SO<sub>2</sub> etc., den vierfachen von einem Aequivalent Sauerstoff (s. Atomvolum, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 529).

Weitere Anhaltspunkte zur Bestimmung der relativen Atomgrösse ergaben sich aus der Entdeckung der homologen Reihen und der Regelmässigkeit, welche solchen Reihen angehörige Körper in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen.

Durch Kopp's ausgezeichnete Untersuchungen ist nachgewiesen, dass die Siedepunkts-Differenzen (vergl. d. Art. Sieden, Bd. VII, S. 864) für die Glieder jeder homologen Reihe den Zusammensetzungs-

<sup>1)</sup> Comptes rendus de l'ac. de sc. T. XXI, p. 679.

Differenzen proportional sind, und dass dasselbe Gesetz Statt hat für die specifischen Volumina der flüssigen Verbindungen einer homologen Reihe. Wenn einer Zusammensetzungsdifferenz von  $C_2H_2$  eine Siedepunktsdifferenz von  $a^0$  und eine Differenz der specifischen Volumina  $= b$  entsprechen, so ergeben sich für eine Zusammensetzungsdifferenz von  $n(C_2H_2)$  jene Differenzen  $= n.a^0$  resp.  $n.b$ ; doch sind diese Grössen  $a$  und  $b$  für verschiedene homologe Reihen verschieden.

Die Anwendung aller der erwähnten Regelmässigkeiten zur Bestimmung der relativen Atomgrössen bildet den Ausgangspunkt der sogenannten neueren Typentheorie.

Dem Gesetz der paaren Atomzahlen widersprachen die Formeln einiger Verbindungen, z. B. des Acetons  $C_3H_8O$ , des Aethers  $C_4H_{10}O$ , der isolirten Radicale  $C_2H_3$ ,  $C_{10}H_{11}$ .

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieser Körper ergab, dass ihre Formeln auch in dieser Beziehung den erwähnten Regelmässigkeiten nicht entsprachen.

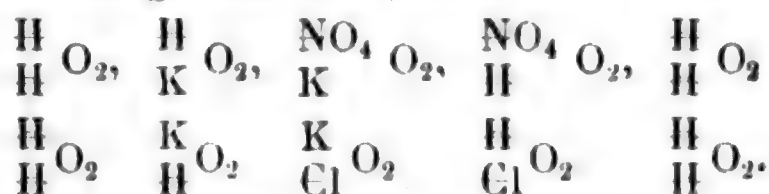
Das Gesetz der paaren Atomzahlen kann nicht eine blosse Zufälligkeit sein, argumentiren Laurent und Gerhardt, sondern es muss in der Natur der Elemente seinen Grund haben. Wenn man die Oxyde, Sulfide mit den Verbindungen einer zweibasischen Säure vergleicht, so sieht man sofort dass Wasser und Schwefelwasserstoff sich einer zweibasischen Säure ganz analog verhalten. Fast alle Metalle oder organischen Radicale bilden zwei Oxyde, ein Oxydhydrat und ein wasserfreies Oxyd, zwei Sulfide ein Sulphydrat und ein wasserfreies Sulfid; sie bilden aber nur ein Chlorid, Jodid etc. Alkohol und Mercaptan sind die Aethersäuren von Wasser und Schwefelwasserstoff. Diese Charaktere sind entscheidend für die Zweibasischkeit einer Säure, sollen sie nicht für Wasser und Schwefelwasserstoff gelten? Die Kohlensäure, das Kohlenoxyd sind zweibasischer Natur; daraus erklärt sich das Gesetz der paaren Atomzahlen, Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel treten deshalb immer in paaren Atomzahlen auf, weil die durch  $C_2$ ,  $O_2$ ,  $S_2$  ausgedrückten Mengen die kleinsten, möglichen Mengen die Atomgewichte dieser Elemente sind. Die Summe der übrigen Elemente ist stets theilbar durch vier, weil jene ersteren Elemente einen zweibasischen Charakter haben.

Die oben erwähnten Formeln  $C_3H_6O$ ,  $C_4H_{10}O$ ,  $C_{10}H_{22}$ <sup>1)</sup> drücken solche Mengen aus, welche in Dampfgestalt denselben Raum einnehmen wie ein Atom Wasser  $H_2O$ . Gerhardt schlug vor, diese Condensation als Norm oder  $H_2O$  als Einheit anzunehmen auf welche die relativen Atomgrössen zu beziehen sind, und alle Formeln so zu fassen, dass sie in Gasgestalt einer Condensation auf 2 Vol. wie  $H_2O$  entsprechen. Er halbirte also die Formeln sämtlicher Verbindungen, welche dem Gesetz der paaren Atomzahlen und den übrigen Regelmässigkeiten entsprechen, er halbirte ferner die Atomgewichte der meisten Metalle. In Beziehung auf die Aequivalentzeichen ( $\text{Wasser} = HO$ ) drückt sich diese Veränderung so aus: man fasste in allen Formeln  $C_2$ ,  $O_2$ ,  $S_2$  zu einem Atom  $C$ ,  $O$ ,  $S$  mit doppeltem Aequivalentwerth zusammen, verdoppelte aber alle diejenigen Formeln, welche dem Gesetz der paaren Atomzahlen nicht entsprachen und eine Condensation auf 2 Volumina anzeigten; oder mit Beibehaltung der Aequivalentzeichen,

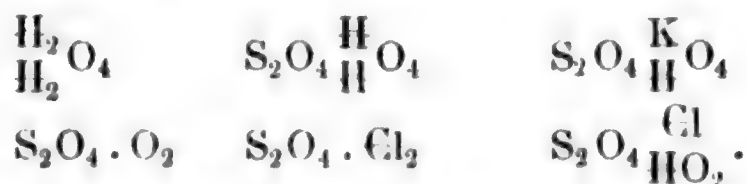
<sup>1)</sup> Berzelius'sche Atomgewichte.

man schrieb alle Formeln so, dass die durch sie ausgedrückten Mengen den Raum von vier Aequivalent Sauerstoff einnahmen.

Die Betrachtung des Kalihydrats als saures Salz der zweibasischen Säure  $\text{H}_2\text{O}_2$ , des Alkohols als Aethersäure des Wassers führten bald dahin, das Wasser als allgemeinen Reactions- und Constitutionstypus anzunehmen. Salpetersäure und Chlor, sagt Williamson<sup>1)</sup>, wirken auf organische Substanzen sehr häufig in der Art, dass Wasserstoff gegen  $\text{NO}_4$  oder  $\text{Cl}$  ausgetauscht wird; verhalten sie sich anders gegen Kalihydrat? Im Salpeter ist der Wasserstoff des Kalihydrats durch  $\text{NO}_4$ , im unterchlorigsauren Kali durch Chlor ersetzt:



Auch die mehrbasischen Säuren bezieht Williamson auf das Wasser, indem er annimmt, dass in mehreren Atomen  $\text{H}_2\text{O}_2$  Wasserstoff ersetzt ist durch ein Radical, welches mehreren Atomen Wasserstoff äquivalent ist:



Die Aufnahme der zusammengesetzten Radicale ist ein wesentliches Moment in der Entwicklung der neueren Typentheorie.

Wir haben gesehen, dass Dumas die Radicale zwar in etwas modificirter Weise gelten liess; aber weder er selbst noch die Anhänger der Typentheorie gebrauchten Radicale in ihren Formeln, sie bedienten sich rein empirischer Formeln. Durch eine Reihe neu entdeckter Thatsachen war aber die Annahme zusammengesetzter Radicale zur Nothwendigkeit geworden.

Hofmann hatte entdeckt, dass der Wasserstoff des Ammoniaks Atom für Atom sich substituiren lasse durch Alkoholradicale. Die so entstehenden Körper behalten den Typus des Ammoniaks so vollständig bei, dass sie, abgesehen von ihrer geringeren Flüchtigkeit, sich nur schwierig vom Ammoniak würden unterscheiden lassen. Williamson hatte eine Reihe von Aethern dargestellt durch Vertretung des Wasserstoffs im Alkohol durch ebensolche Alkoholradicale. Kolbe und Frankland hatten diese Radicale isolirt. Gerhardt hatte die sauerstoffhaltigen Säureradicale in Ammoniak eingeführt wie Hofmann die positiven Radicale, er hatte weiter den basischen Wasserstoff der Säuren durch diese Säureradicale substituirt und so die wasserfreien Säuren dargestellt. Durch alles dieses waren nicht allein die alten Alkoholradicale wieder zur Anerkennung gekommen, sondern auch die sauerstoffhaltigen Säureradicale. Andererseits war durch eine zahllose Menge von Substitutionsproducten die Unveränderlichkeit der Radicale als mit den Thatsachen unvereinbar erkannt worden. Aber auch der Dumas'sche Begriff des Typus hatte eine wesentliche Veränderung erlitten.

Durch Austausch des Wasserstoffs im Phenylradical gegen Chlor

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Quart. J. 1851, T. IV, p. 106, 229, 350.



entstehen aus dem Anilin mehrere chlorhaltige Aniline. Das Monochloranilin ist eine schwache Basis; das Trichloranilin hat alle Verwandtschaft zu Säuren verloren und ist ein völlig indifferenten Körper. Wenn ein Atom Wasserstoff im Ammoniak substituirt wird durch das Radical einer organischen Säure, z. B. das der Essigsäure,  $C_4H_3O_2$ , oder der Benzoësäure,  $C_6H_5O_2$ , so hat man in dem gebildeten Acetamid, Benzamid noch salzfähige Basen; wird aber ein weiteres Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Säureradical ersetzt, so entstehen Amide die mit der grössten Leichtigkeit Metallsalze bilden und sich verhalten wie Säuren, obwohl sie dem Typus Ammoniak angehören; es liegt auf der Hand, dass dies der Bezeichnung Typus einen andern Sinn beilegen musste <sup>1)</sup>.

Wenn man die verschiedenen Verbindungen in Beziehung auf ihr chemisches Verhalten mit einander vergleicht und diejenigen in Gruppen zusammenstellt welche die grösste Aehnlichkeit haben in der Art und Weise, wie sie durch doppelte Zersetzung verändert oder gebildet werden, so findet man, dass diejenigen Verbindungen in dieselbe Gruppe zu stehen kommen welche ein Radical gemeinsam haben. Die Oxyde gleichen am meisten den Oxyden, die Chloride den Chloriden u. s. w. Jedes Glied einer solchen Gruppe giebt ein Bild von dem chemischen Verhalten der anderen Glieder der Gruppe und kann als ihr Typus betrachtet werden. Am besten wählt man zum Typus die einfachste Verbindung des den Gliedern einer Gruppe gemeinsamen Radicals, für die Oxyde z. B. das Wasser, für die Chloride die Salzsäure etc. Die Oxyde haben grosse Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens mit den Sulfiden und den Seleniden, das Verhalten der Bromide, Jodide, Fluoride stimmt überein mit dem der Chloride. Zu einer methodischen Classification der chemischen Verbindungen genügen deshalb die vier Haupttypen:

- der Typus Wasser umfasst die Oxyde, die Sulfide, die Selenide,
- der Typus Chlorwasserstoff umfasst die Chloride, die Fluoride, die Bromide, die Jodide,
- der Typus Ammoniak die Amide, Phosphide, Arsenide, Stibide,
- der Typus Wasserstoff begreift die Metalle und zusammengesetzten Radicale, sowie die Wasserstoffverbindungen beider.

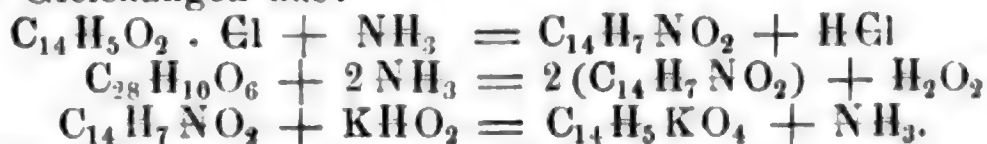
Diese Typen sind Typen der doppelten Zersetzung, sie sollen ausdrücken, dass die Körper, welche zu demselben Typus gehören, sich in ähnlicher Weise bei doppelter Zersetzung verhalten. Der Aether gehört zum Typus Wasser, weil man durch doppelte Zersetzung den Sauerstoff desselben ersetzen kann durch eine äquivalente Menge von Chlor, Jod, Brom, Schwefel, Amid, um Chloräthyl, Jodäthyl, Bromäthyl, Schwefeläthyl, Amidoäthyl zu bilden, und weil die Producte dieser Auswechaelung unter sich in derselben Beziehung stehen, wie die durch dieselben Reactionen aus dem Wasser entstehenden Körper Chlor-, Jod-, Brom-, Schwefel-wasserstoff, Ammoniak. Man sagt deshalb, der Aether bezieht sich auf das Wasser, oder leitet sich ab von dem Wasser  $H_2O$ , in welchem zwei Atome Wasserstoff ersetzt sind durch das Radical Aethyl.

Jede chemische Umsetzung, jede Reaction lässt sich ausdrücken

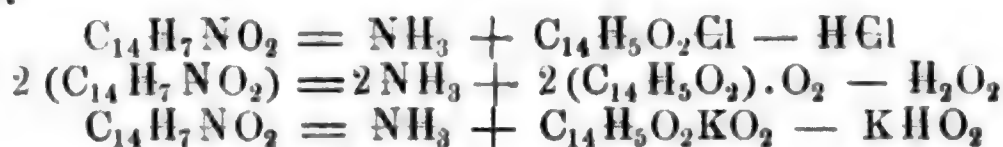
<sup>1)</sup> Gerhardtt, Traité Tom. IV, p. 561. Kekule, Lehrb. d. organ. Chemie Bd. I, S. 95 — 219.

durch eine Gleichung zwischen den in Wechselwirkung tretenden Stoffen und den Producten dieser Wechselwirkung. Für eine chemische Verbindung eine rationelle Formel aufstellen heisst eine gewisse Anzahl solcher Gleichungen in einer durch Uebereinkunft verständlichen Form zusammenfassen. Die rationellen Formeln sind deshalb gleichsam zusammengezogene Gleichungen.

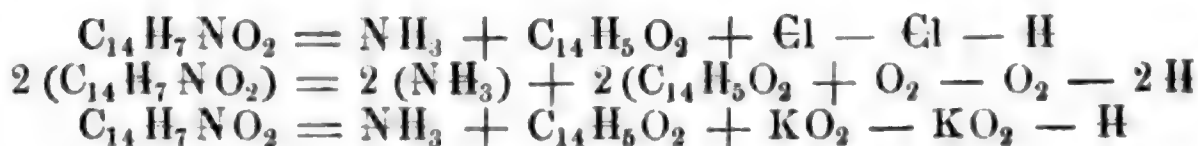
Z. B. Chlorbenzoyl und Ammoniak setzen sich gegenseitig um in Benzamid und Salzsäure; wasserfreie Benzoësäure und Ammoniak bilden Benzamid und Wasser; Benzamid und Kalihydrat geben benzoësaures Kali und Ammoniak; diese Reactionen drückt man durch folgende Gleichungen aus:



Jede dieser Gleichungen enthält  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_2$ ; dieselben lassen sich auch schreiben:



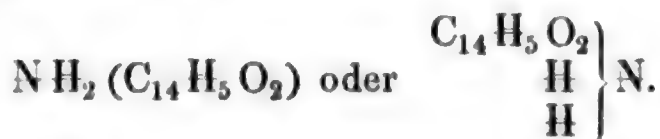
oder



oder



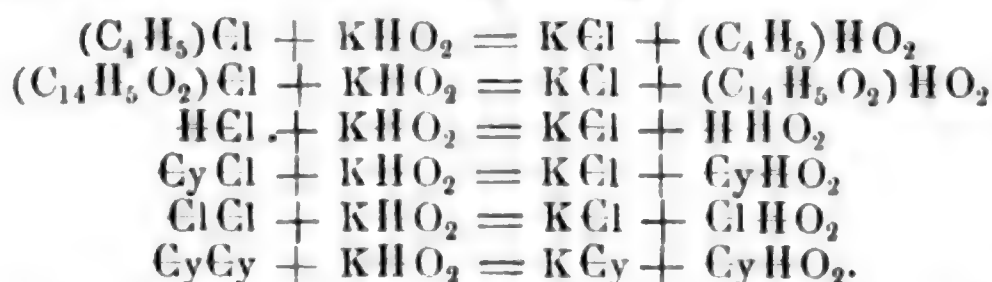
in Worten heisst dies: Benzamid verhält sich wie Ammoniak, dem ein Atom Wasserstoff fehlt und welches statt dessen die Gruppe von Elementen  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$  enthält. Man bezieht deshalb Benzamid auf den Typus Ammoniak und schreibt seine rationelle Formel:



Reactionen wie die angegebenen sind bekannt unter dem Namen der doppelten Zersetzung. Chlorbenzoyl tauscht die Elemente  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$  aus gegen Wasserstoff indem es zu Salzsäure wird; Ammoniak tauscht Wasserstoff gegen  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$  und wird zu Benzamid; wasserfreie Benzoësäure tauscht  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$  gegen H, Ammoniak H gegen  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$ ; Benzamid wechselt  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$  gegen H, das Kalihydrat H gegen  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$ . Radicale oder Reste (*résidus*) sind die Elemente eines jeden Körpers, die so durch doppelte Zersetzung in einen anderen Körper übertragen werden können, oder die durch eine ähnliche Reaction in einen Körper eingeführt wurden. Das Benzoyl, das Chlor, der Wasserstoff, das Amid sind Radicale. Damit soll nicht gesagt werden, dass sich diese Körper nothwendig für sich darstellen lassen; Radical bedeutet nicht einen isolirbaren Körper, sondern dieser Ausdruck soll nur die Beziehungen andeuten, wie sich Elemente oder Atomgruppen aus einem Körper in einen anderen übertragen oder substituiren lassen.

In allen Reactionen bei welchen Wasserstoff aus organischen Verbindungen austritt, werden immer wenigstens zwei Atome Wasserstoff in Freiheit gesetzt. Wenn Chlor, Jod, Brom auf irgend welche Verbindungen einwirken, so treten nie weniger als zwei Atome in

Wirkung. Vergleicht man die Umsetzungen welche Chlorverbindungen durch Kalihydrat erleiden, so sieht man, dass sie der Einwirkung des freien Chlors auf dieses Oxyd völlig analog sind:



Diese Betrachtung führt zu dem Schluss, dass die freien Elemente verschieden sind von den in den Verbindungen enthaltenen; das Radical Wasserstoff ist nicht das Gas Wasserstoff, dies letztere ist eine Verbindung von H mit H, das Gas Chlor ist ClCl Chlorür des Chlors; im Allgemeinen: die freien Elemente sind Verbindungen gleichartiger Atome <sup>1)</sup>.

Unter Atom versteht man die geringste relative Menge eines Körpers die in Verbindungen auftreten kann; während Aequivalent das thatsächliche Gewichtsverhältniss ausdrückt, nach welchem sich die Körper gegenseitig bei chemischen Reactionen vertreten.

Die geringste relative Menge eines Körpers die für sich frei existiren und in chemische Action treten kann, bezeichnet man mit Molekül. Ein Molekül besteht also immer aus mindestens zwei Atomen<sup>2)</sup>; die Moleküle einfacher Körper sind gebildet aus stofflich gleichen, die zusammengesetzter Körper aus stofflich verschiedenen Atomen. Hierdurch ordnen sich viele Elemente der früher besprochenen Regelmässigkeit in der Raumerfüllung unter, so dass die Molekulargewichte in Gasgestalt gleiche Räume einnehmen. Für HH, O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, NN stehen die specifischen Gewichte in demselben Verhältniss unter einander wie die Molekulargewichte. Wenn diese Regelmässigkeit auch für die überwiegend grosse Zahl der flüchtigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen stattfindet, so erleidet sie doch bei den Elementen nicht unwesentliche Ausnahmen. Den Phosphor- und Arsenverbindungen kann man nicht wohl eine andere Constitution beilegen als den Stickstoffverbindungen und doch nehmen die Moleküle von Phosphor oder Arsen

<sup>1)</sup> Es ist zu verwundern, dass die elektrochemische Theorie nicht schon lange auf denselben Schluss gekommen ist. Nach ihr stellt man sich die Atome vor als mit zwei entgegengesetzt elektrischen Polen begabt, deren einer an Kraft bedeutend dem anderen überlegen ist (Berzelius, Lehrb. 3. Aufl. Bd. V, S. 67 deutsche Ausg. und Art. Elektrochemismus, Handwörterbuch, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 753.). Nach dieser Anschauung sind ebenfalls freie Atome nicht denkbar. Die entgegengesetzten Pole zweier benachbarter stofflich gleicher Atome müssten sich nothwendig gegenseitig anziehen. Wenn z. B. zwei Atome Wasserstoff in Freiheit gesetzt werden, so muss sofort der starke positive Pol des ersten den schwachen negativen Pol des zweiten und der positive Pol des zweiten den negativen Pol des ersten binden. Von der specifischen Unipolarität des Wasserstoffs muss dadurch soviel verloren gehen als durch die negative Elektricität positive gebunden wird, d. h. die Verwandtschaft der freien Elemente muss geringer sein als die Verwandtschaft der in Verbindung enthaltenen oder im *status nascens* befindlichen.

Dass die freien Elemente von den in Verbindungen enthaltenen verschieden sein müssen, ergibt sich auch aus einer anderen Betrachtung. Wenn sich zwei Elemente mit einander verbinden wird Wärme frei. Die in der Verbindung enthaltenen Elemente sind die freien minus der als Wärme verlorenen Kraft. Williamson Chem. soc. Quart.-Journ. 1852. T. IV, p. 355.

<sup>2)</sup> Brodie, Phil. Transact. 1850. T. II, p. 759.



$P_2$ ,  $As_2$  in Dampfform nur den halben Raum ein wie ein Molekül Stickstoff  $N_2$ .

Vergleicht man <sup>1)</sup> die Atome verschiedener Körper mit einander in Beziehung auf ihre Aequivalenz, so findet man Atome die äquivalent sind einem Atom Wasserstoff oder Chlor, und solche die äquivalent sind zwei oder drei Atomen Wasserstoff.

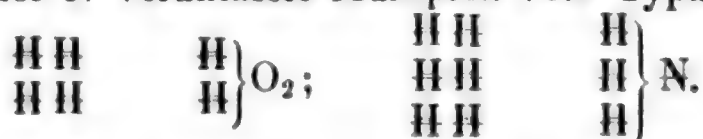
Wasserstoff, Chlor, Jod, Brom, Fluor, die Alkoholradicale, die Radicale der fetten und aromatischen Säuren, die meisten Metalle vertreten sich unter einander in dem Verhältniss von ein Atom zu ein Atom. Diese Radicale werden einatomig oder einäquivalentig genannt.

Sauerstoff (ein Atom =  $O_2$  =  $\Theta$ ), Schwefel, Selen, ölbildendes Gas und seine Homologen, Kohlenoxyd, die Radicale der zweibasischen Säuren vertreten, wenn sie Wasserstoff oder einatomige Radicale in Verbindungen ersetzen, immer zwei solcher Atome. Diese Radicale sind zweiatomig.

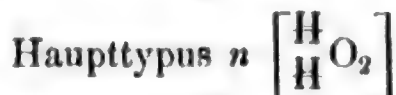
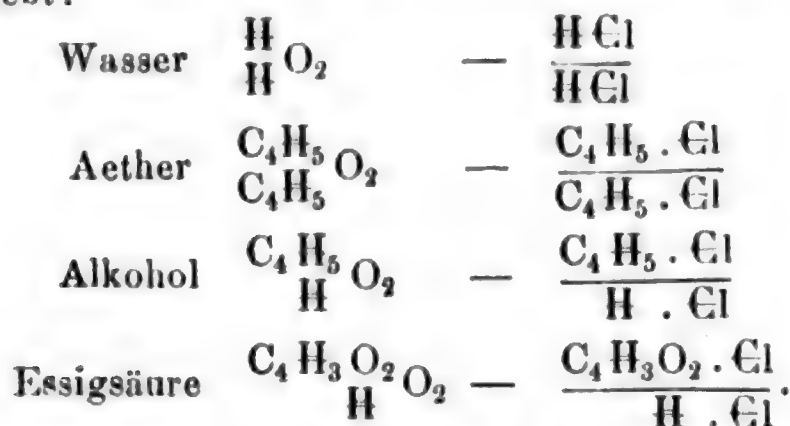
Stickstoff, Phosphor, Arsen, Formyl ( $C_2H$ ) und seine Homologen die Radicale der dreibasischen Säuren sind dreiatomige Radicale.

Die Verbindungen der Glieder der ersten Gruppe unter einander, gehören dem Haupttypus  $HH$  oder  $HCl$  an; Verbindungen von Atomen der zweiten Gruppe unter einander oder mit denen der ersten Gruppe fallen unter den Haupttypus  $H_2O_2$ ; die Verbindungen der dreiatomigen Radicale gehören zum Haupttypus  $H_3N$ .

Doch kann ein mehratomiges Radical auch mehrere Typen zusammenfassen, man nennt diese wohl auch multiple, oder wenn verschiedene Typen zusammengefasst sind gemischte Typen. In der That erscheinen die Typen  $H_2O_2$  und  $H_3N$  als durch die mehratomigen Radicale  $O_2$  oder  $N$  veranlasste Multiplen vom Typus  $HH$ .

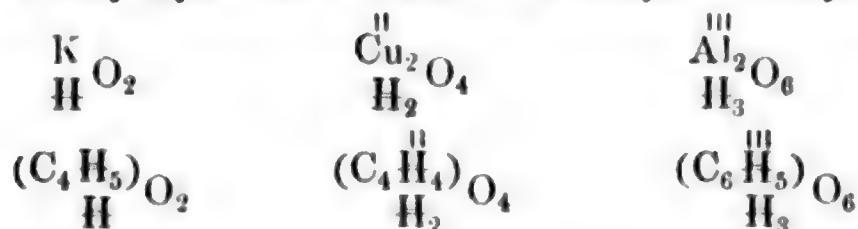


Betrachtet man z. B. die Reaction von Phosphorsuperchlorid auf Körper die dem Typus  $H_2O_2$  angehören, so findet man, dass durch Eintritt von  $Cl_2$  an die Stelle von  $O_2$  der Typus aus einander fällt, es entstehen immer aus einem Molekül Oxyd zwei Moleküle Chlorid. Mit  $PCl_5$  giebt:

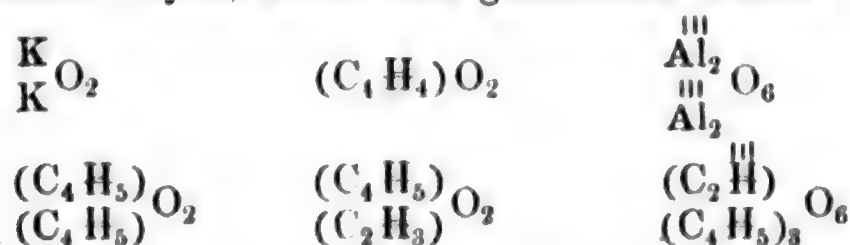


<sup>1)</sup> Odling, Chem. soc. Quart.-Journ. T. VII, p. 1. — Kekule, Lehrb. Bd. I, S. 115. 158

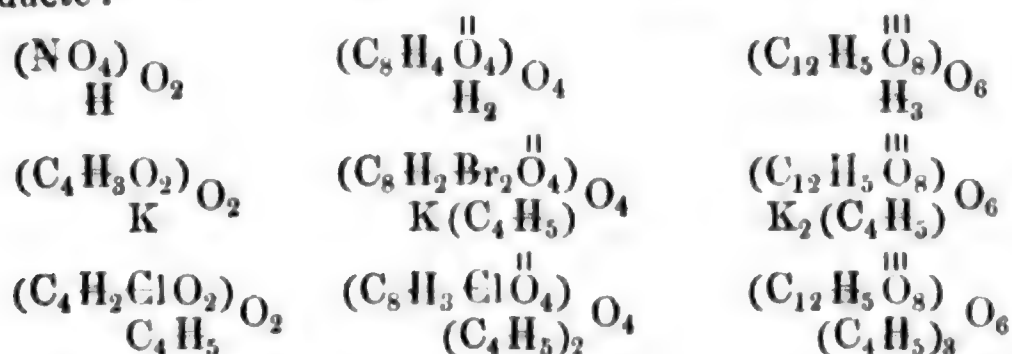
umfasst die Oxydhydrate, die Alkohole, Glycole, Glycerine :



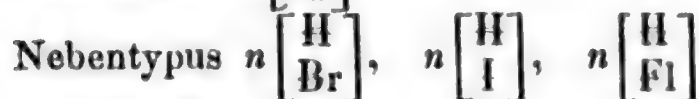
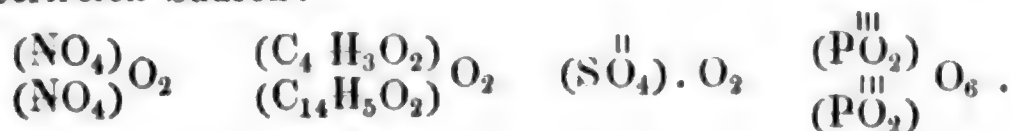
die wasserfreien Oxyde, Aether und gemischten Aether :



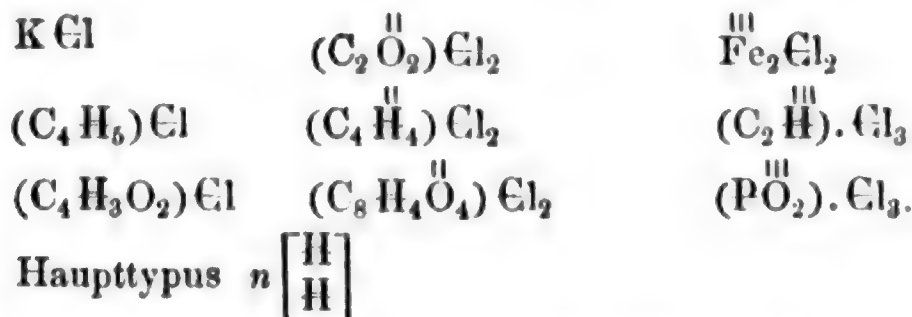
die Hydrate der Sauerstoffsäuren, deren Salze, Aether und Substitutionsproducte :



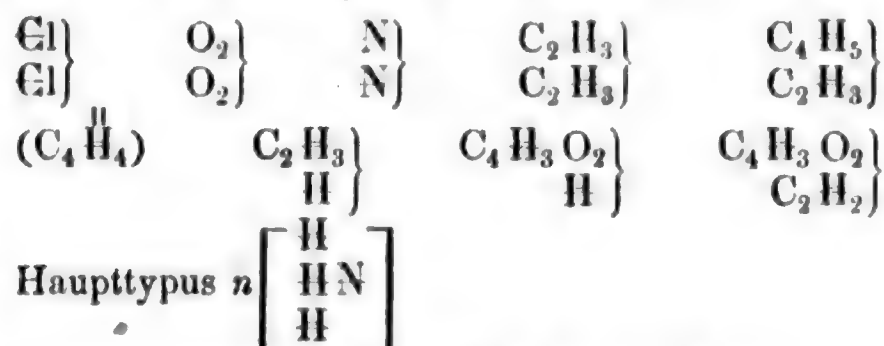
die wasserfreien Säuren :



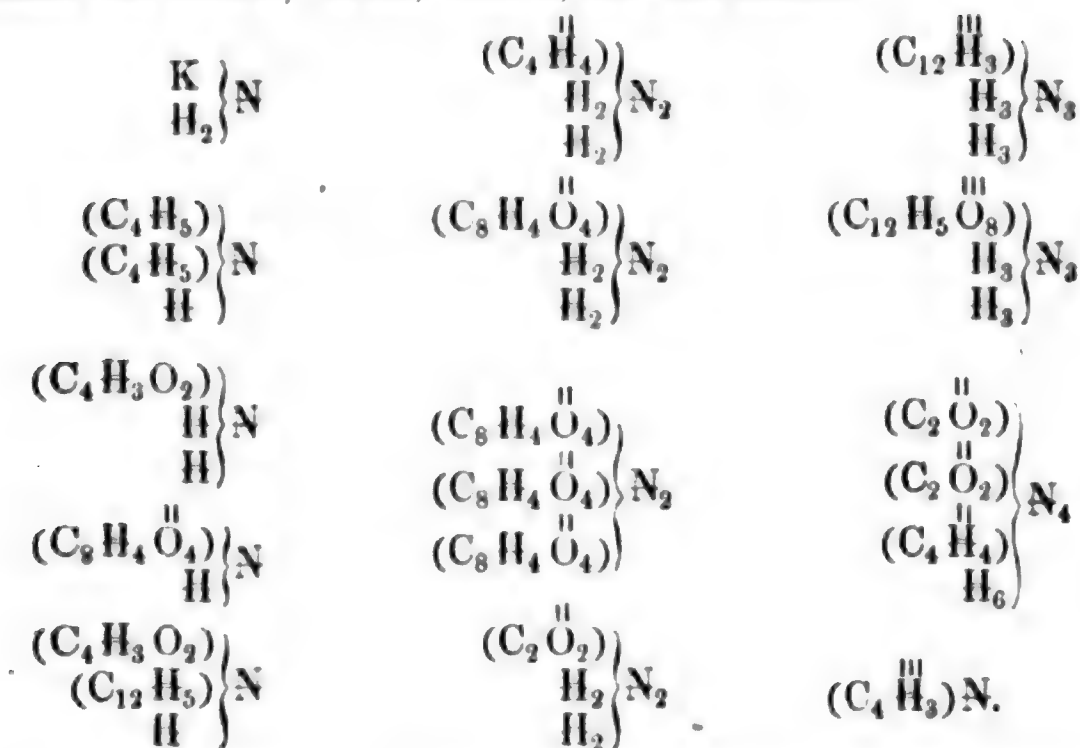
umfasst die Haloidverbindungen der einfachen und zusammengesetzten Radicale :



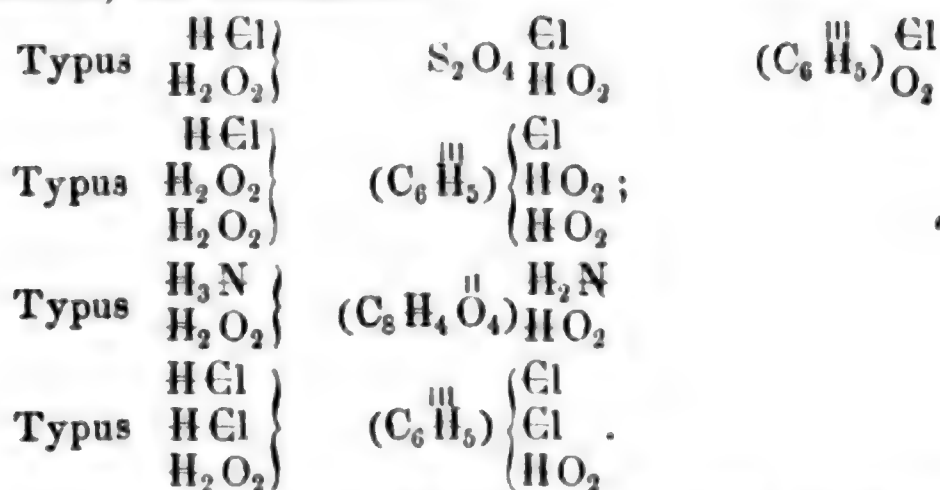
umfasst die freien Elemente, die freien Radicale, die gemischten Radicale, die Hydrüre, die Aldehyde, die Ketone :



umfasst die Amide, Imide, Nitrile, die Harnstoffe:

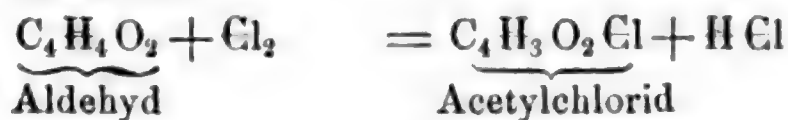


Von gemischten <sup>1)</sup> Typen werden vorzüglich abgeleitet die Oxychloride, die Aminsäuren:



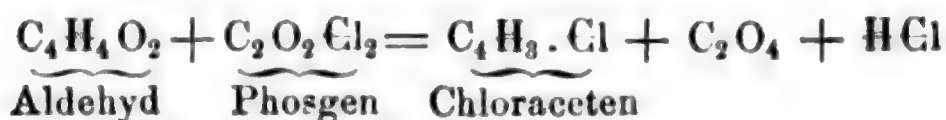
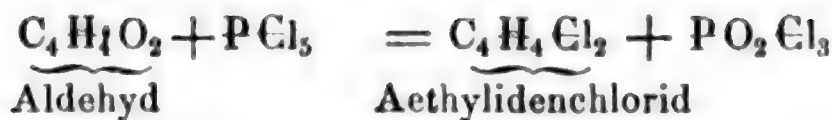
Die Typentheorie ist von dem grössten Nutzen für den Fortschritt der chemischen Wissenschaft gewesen; eine Unzahl neuentdeckter That- sachen stellt dies über jede Widerrede. Ihr Nutzen beruht nicht auf neuen theoretischen Gesichtspunkten, denn solche giebt sie nicht und will sie nicht geben, sondern in der durch methodische Classification erlangten Uebersichtlichkeit. Die Typentheorie ordnet nach Aehnlichkeit der Reaction. Ihre Formeln sollen nicht Constitu- tionsformeln sein, sondern Reactionsformeln. Ihre Radicale sind nicht in sich fester zusammenhängende Atomgruppen, sondern Reste, die bei bestimmten Zersetzungen unangegriffen bleiben und deshalb als Ganzes in andere Verbindungen übergehen können.

Da diese Zersetzungen nach verschiedenen Richtungen hin statt- finden können, so ist man öfters genöthigt in derselben Verbindung ver- schiedene Radicale anzunehmen, dieselbe Verbindung auf verschie- dene Typen zu beziehen. So wird der Aldehyd nach den verschie- denen Reactionen:



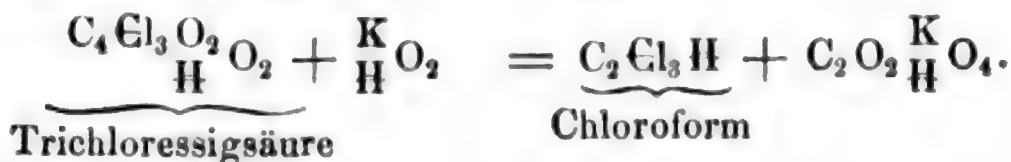
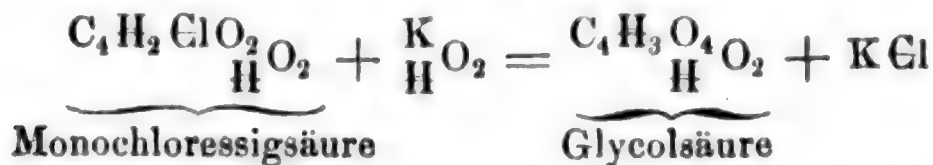
<sup>1)</sup> Kekulé, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 129.



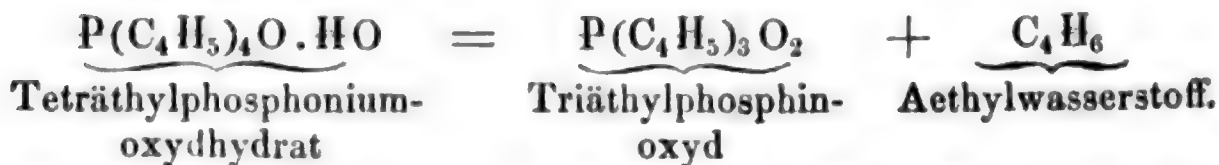


bald als  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$  typus  $\text{H}\left\{\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$ , bald als  $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{O}_2$ , bald als  $\text{C}_4\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}$  typus  $\text{H}_2\text{O}_2$ , betrachtet. Ebenso muss man bei vielen Cyanverbindungen nach verschiedenen Reactionen verschiedene Typen und verschiedene Radicale für denselben Körper annehmen.

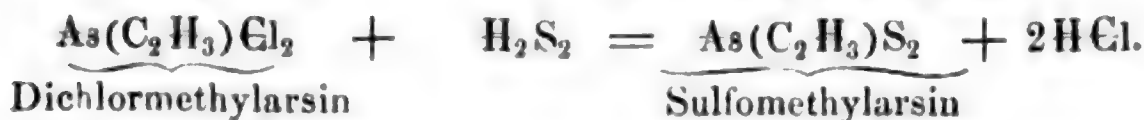
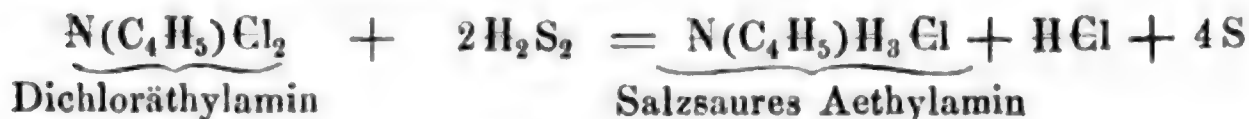
Die Art und Weise, wie sich ein Körper unter dem zersetzenden Einfluss verschiedener Agentien verhält, hängt unzweifelhaft ab von der Verwandtschaft seiner Bestandtheile untereinander und zu den Bestandtheilen des Zersetzung bewirkenden Körpers. Die Monochloressigsäure und die Trichloressigsäure gehören unstreitig demselben Typus an. Die Monochloressigsäure wird durch Kochen mit Kalilauge zu Glycolsäure, während die Trichloressigsäure unter denselben Umständen zerfällt in Chloroform und Kohlensäure:



Das Teträthylammoniumoxydhydrat zerfällt durch trockne Destillation in Triäthylamin, ölbildendes Gas und Wasser, während das demselben Typus zugehörige Teträthylphosphoniumoxydhydrat unter denselben Verhältnissen in Triäthylphosphinoxid und Aethylwasserstoff gespalten wird:



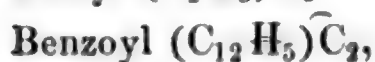
Es ist offenbar die eminente Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff, welche diese Verschiedenheit der Zersetzung bedingt. Das Salpetersäurehydrat zersetzt sich von selbst am Licht, die Phosphorsäure ist nahezu feuerbeständig. Der Stickstoff hat so gut wie keine Verwandtschaft zum Schwefel, das Arsen eine sehr starke; ist es zu verwundern, dass Dichloräthylamin sich anders verhält gegen Schwefelwasserstoff als Dichlormethylarsin?



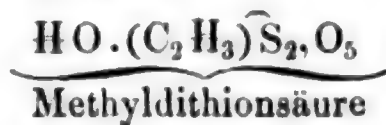
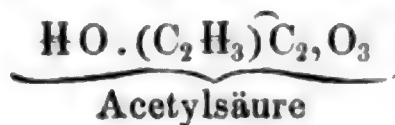
Kurz die Typentheorie setzt den Werth der einzelnen Elemente für den chemischen Charakter eines Körpers zu sehr in den Hintergrund und fasst dadurch oft zusammen, was nicht zusammengehört; ein Mangel, der mit dem raschen Fortschritt der thatsächlichen Kenntnisse wächst, denn vieles was vor geraumer Zeit als zusammengehörig angesehen wurde gilt jetzt als verschieden.

Wie durch die Gerhardt'sche Typentheorie die Radicale, freilich in wesentlich modificirtem Sinn, in die Typen aufgenommen wurden, so nahm andererseits die Radicaltheorie eine wesentliche Umgestaltung der Typen in sich auf.

Berzelius hatte, wie oben erwähnt wurde, die Analogie der Constitution von Essigsäure und Chloressigsäure durch die Hypothese erklärt, beide Säuren seien gepaarte Oxalsäuren; in der Essigsäure sei Methyl, in der Chloressigsäure Kohlensesquichlorid der Paarling. Diese Hypothese erwies sich unbrauchbar die zahlreichen Abkömmlinge des Alkohols, welche mit der Essigsäure in unleugbar naher Beziehung stehen, zu erklären. Gegenüber einem Heer von neuentdeckten Substitutionsproducten, deren Zahl sich täglich mehrte, erschien die Annahme unveränderlicher Radicale nicht mehr haltbar; es fiel damit der Grund weg, welcher veranlasst hatte die frühere Ansicht von der Constitution der organischen Säuren aufzugeben. Man hatte diese betrachtet als Oxyde von aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radicalen, die Essigsäure z. B. als Acetyltrioxyd  $C_4H_3.O_3$ . Andererseits hatte aber die Darstellung des freien Methyls durch Elektrolyse der Essigsäure, sowie die Umwandlung des essigsauren Ammoniaks in Cyanmethyl und dessen Rückführung in Essigsäure die Existenz des Methylradicals in dieser Säure höchst wahrscheinlich gemacht. Dies veranlasste Kolbe<sup>1)</sup> eine neue Hypothese über die Constitution der organischen Säuren aufzustellen, welche den angedeuteten Verhältnissen Rechnung tragend zugleich die Constitution der Derivate des Alkohols ungezwungen erklären liess. Nach dieser Ansicht sind die in organischen Säuren enthaltenen Radicale gepaarte Verbindungen von Kohlenstoff mit Alkoholradicalen. Das Radical Acetyl,  $C_4H_3$ , z. B. enthält nicht vier gleichwerthige Kohlenstoffatome, sondern ist zusammengesetzt aus 2 Aeq. Kohlenstoff und Methyl als dessen Paarling:



worin  $C_2$  ausschliesslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs und Chlors darbietet, während der Wasserstoff des Methyls durch andere Elemente substituirt werden kann. Sehr richtig erkannte Kolbe, dass die sogenannten gepaarten Unterschwefelsäuren den fetten und aromatischen Säuren analog constituirt sind, und dass die Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen den gepaarten Säure-Radicalen völlig entsprechen:



<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 211; Bd. LXXVI, S. 1. Vergl. auch die Art. Formeln Bd. III, S. 177; Formyl Bd. III, S. 185; gepaarte Verbindungen Bd. III, S. 442.



Chloracetylsäure



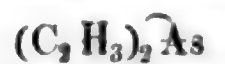
Acetyl



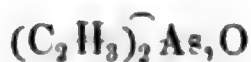
Aceton



Chlormethyldithionsäure



Kakodyl



Kakodyloxyd.

Besonders die letztere Ansicht fand in der rasch wachsenden Zahl von Verbindungen der Alkolradicale mit Metallen eine glänzende Bestätigung. Die Untersuchung dieser Verbindungen gab den Anstoss zu der neuesten Entwicklung sowohl der Radical- als der Typentheorie.

Es fiel Frankland <sup>1)</sup> auf, dass diese Verbindungen, obwohl der electropositive Charakter der in ihnen enthaltenen Metalle bis zu einem solchen Grade gesteigert ist dass sie sich meist an der Luft von selbst entzünden, sich niemals mit soviel Aequivalenten anderer Elemente verbinden, als ihr metallischer Bestandtheil in seinen unorganischen Verbindungen zu enthalten pflegt. Die Kakodylsäure, welche doch nur eine der arsenigen Säure entsprechende Sauerstoffmenge enthält, bildet selbst wenn concentrirte Salpetersäure über ihr abdestillirt wird kein höheres Oxyd. Stannäthyl der Einwirkung der Luft ausgesetzt oxydirt sich leicht und wird zu reinem Oxydul, aber dies zeigt nichts von dem mächtigen Bestreben mit einem weiteren Aequivalent Sauerstoff sich zu vereinigen, welches für Zinnoxidul so charakteristisch ist. Diese Thatfachen, vermuthet Frankland, finden darin ihre Erklärung, dass die Sättigungscapacität der Elemente stets durch dieselbe Anzahl zutretender Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird. Die anorganischen Verbindungen haben mit den organischen Verbindungen desselben Elements symmetrische Zusammensetzung, und es sind daher deren Formeln als Typen der letzteren zu betrachten; so ist die Kakodylsäure Arsensäure, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch Aethyl ersetzt sind.

Zunächst wendete Kolbe <sup>2)</sup> diese Ideen auf Betrachtung der organischen Körper an und entwickelte eine Theorie, deren Basis die Ableitung der organischen Verbindungen von der Kohlensäure ist. Diese Beziehung der Kohlenstoffverbindungen auf die Kohlensäure als ihren gemeinsamen Typus erscheint um so mehr sachgemäss, als die Kohlensäure das Material ist aus welchem von der Pflanze die organischen Körper erzeugt werden, und als in dieser Beziehung der Weg angegeben ist wie die Wissenschaft von jenem Schaffen der Natur Rechenschaft geben kann.

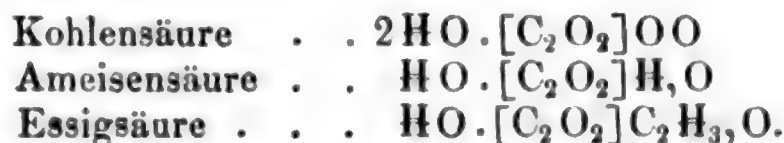
Kolbe betrachtet die Kohlensäure als das Oxyd des zweiatomigen Radicals Carbonyl ( $\text{C}_2\overset{\text{O}}{\text{O}_2}$ ); die organischen Verbindungen leiten sich von der Kohlensäure  $[\text{C}_2\text{O}_2]\text{O}_2$  ab, indem der Sauerstoff derselben theilweise oder gänzlich ersetzt wird durch kohlenstoffhaltige Radicale oder Wasserstoff.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 364.

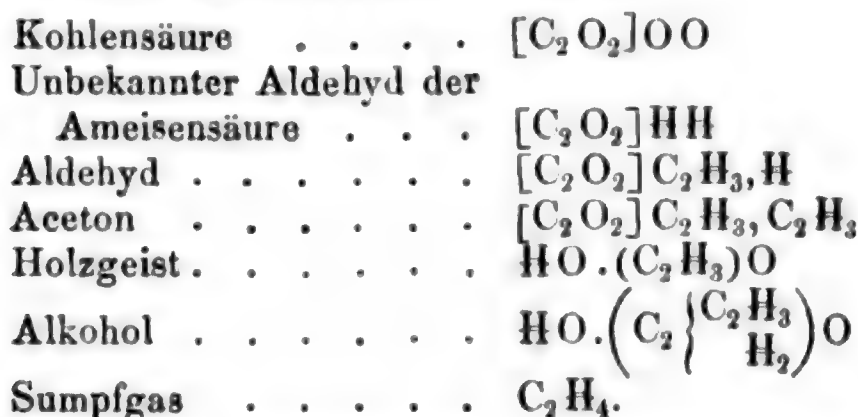
<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 345; Bd. CI, S. 257; Bd. CXIII, S. 293. Vergl. auch d. Art. Radicale Bd. VI, S. 802.



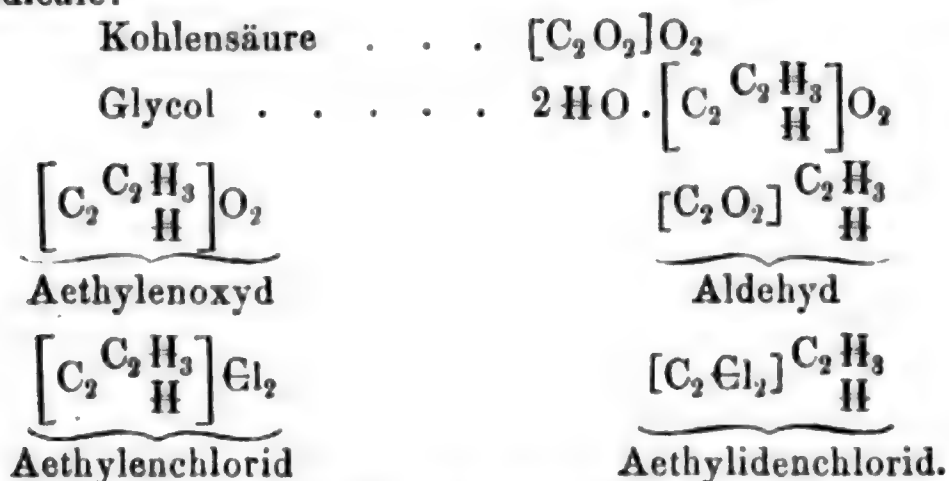
Die fetten aromatischen und verwandten einbasischen Säuren sind Derivate der Kohlensäure, entstanden durch Eintritt von Wasserstoff oder Alkoholradicalen an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome:



Durch weiteren Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff oder Alkoholradicale entstehen successive Aldehyde, Acetone, Alkohole, indifferente Kohlenwasserstoffe:



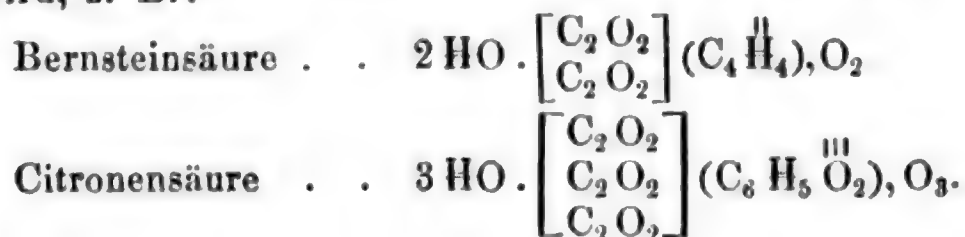
Die Glycole sind Derivate der Kohlensäure, entstanden durch Austausch der intraradicalen Sauerstoffatome gegen Wasserstoff oder Alkoholradicale:



Die dreiatomigen Radicale wie Formyl derivirt Kolbe von dem Oxyd, welches in einer hypothetischen dreibasischen Kohlensäure enthalten wäre:

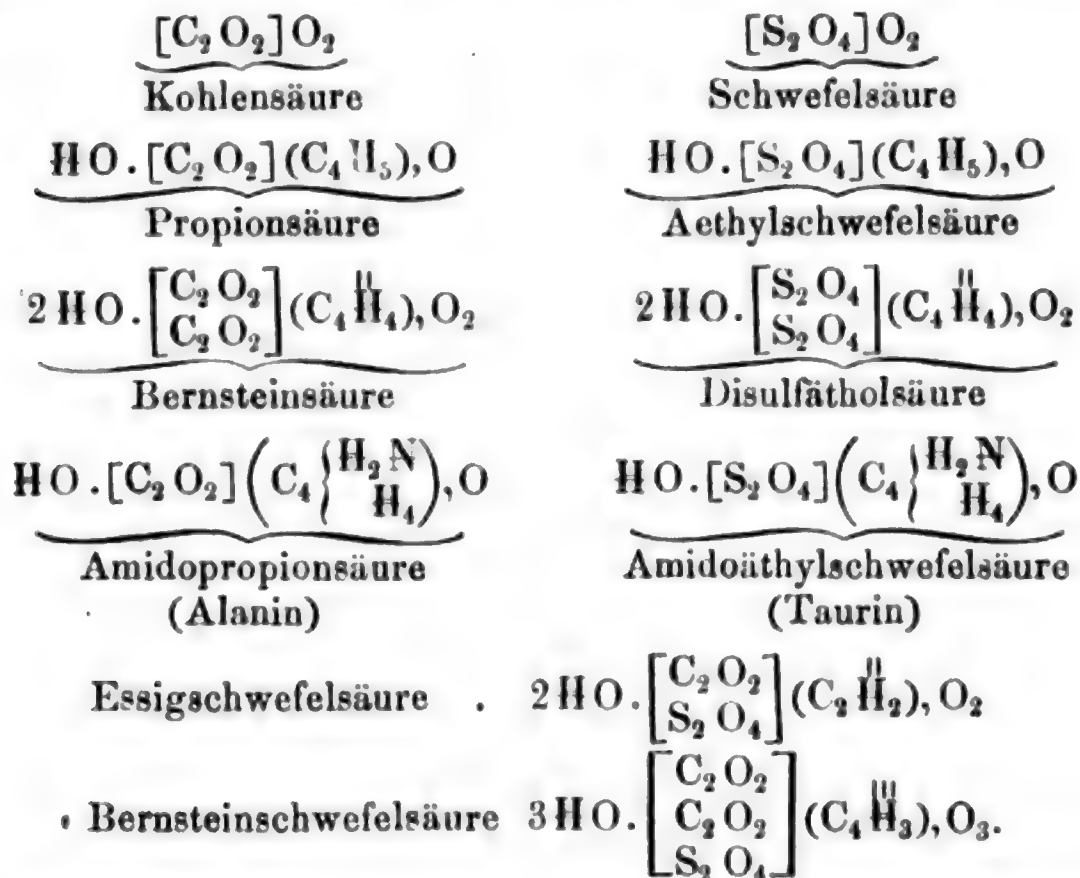


Die mehrbasischen Säuren deriviren von mehreren Atomen Kohlensäure, indem ein Theil des Sauerstoffes durch mehratomige Radicale vertreten wird, z. B.:

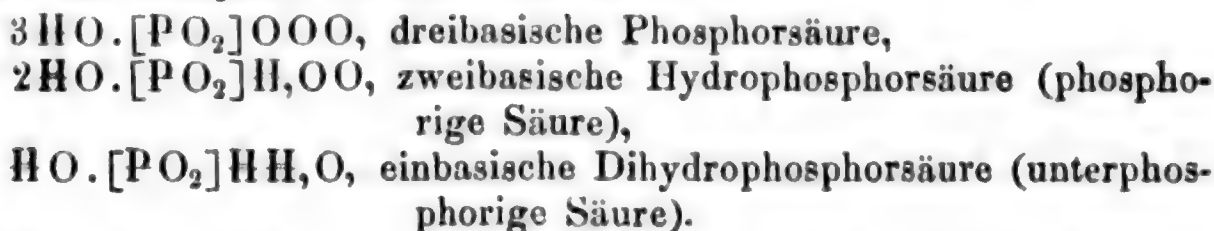


Die Sulfosäuren und die gepaarten Schwefelsäuren unterscheiden sich von den Carbonsäuren nur dadurch, dass das Radical  $\text{C}_2\text{O}_2$  ganz oder von mehreren Atomen dieses Radicals ein Theil ausgetauscht ist

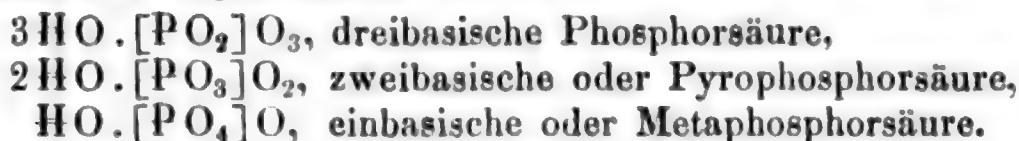
gegen das ebenfalls zweiatomige Radical der Schwefelsäure ( $\text{S}_2\text{O}_4$ ),  
z. B.:



Substitutionen, welche innerhalb des im Säureradical enthaltenen Alkoholradicals statthaben, sind auf die Basicität der Säure ohne Einfluss, wie dies die gechlorten Säuren, die Oxysäuren, die Amidosäuren beweisen. Die Basicität hängt ab von der Anzahl der ausserhalb des Säureradicals befindlichen Sauerstoffatome. Die successive Abnahme der Basicität von der zweibasischen Kohlensäure bis zum indifferenten Sumpfgas giebt hierfür ein Beispiel. Auch die Oxyde des Phosphors erweisen eine solche Reihe:

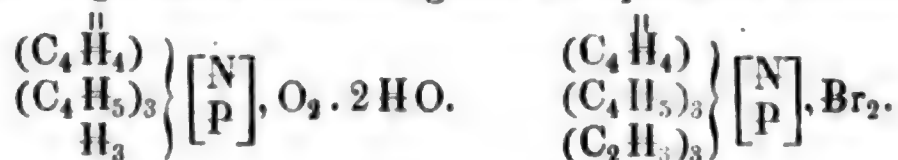


Man kann sich ganz ähnlich den Unterschied zwischen den verschiedenen Phosphorsäuren vorstellen:



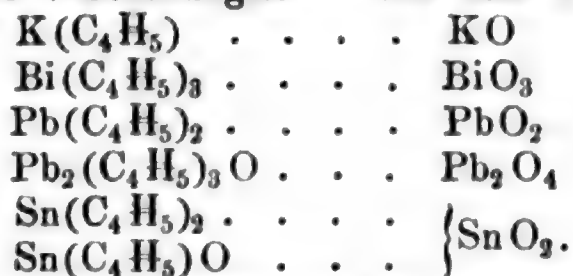
Dieselben Beziehungen, durch welche Schwefelsäure und Kohlensäure mit ihren organischen Abkömmlingen verknüpft sind, findet man zwischen den organischen und unorganischen Verbindungen aller Elemente die mit organischen Radicalen zu verbinden bis jetzt gelungen ist.

Wie in den gepaarten Schwefelsäuren das Radical  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{C}_2\text{O}_2 \end{smallmatrix} \right]$  aus den Radicalen der Kohlensäure und Schwefelsäure zusammengesetzt ist, so hat man mehrsaurige Basen, welche zugleich Phosphor und Stickstoff enthalten:



Im Allgemeinen sind die unorganischen Verbindungen eines jeden Elementes die Typen seiner organischen. Es deriviren

die Verbindungen von dem Typus



Der wesentlichste Unterschied zwischen der Radicaltheorie, wie sie von Kolbe entwickelt wurde, und der Typentheorie liegt in der Bedeutung welche den rationellen Formeln beigelegt wird. Die rationellen Formeln der Radicaltheorie sollen nicht bloss gewisse Beziehungen des Entstehens und der Zersetzung ausdrücken, sie sollen vielmehr den Grund dieser Zersetzungen, die Ursache dieses chemischen Verhaltens d. h. die chemische Constitution angeben. Unter chemischer Constitution versteht man die Art und Weise, wie die entfernteren oder elementaren Bestandtheile eines Körpers unter einander zu näheren Bestandtheilen, zu Radicalen, vereinigt sind, aber man versteht darunter nicht die Lagerung der Atome im Innern der chemischen Verbindung, dies ist die physikalische Constitution der Moleküle. Die Radicale der Radicaltheorie sind Atomgruppen deren Atome unter einander fester zusammenhängen, als die ganze Gruppe mit den übrigen Elementen des Körpers verbunden ist; sie sind die näheren Bestandtheile der Verbindungen in demselben Sinn, wie die Elemente Bestandtheile der einfachsten Verbindungen sind. Man definirt organische Chemie wohl als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, weil es der allen organischen Körpern gemeinsame Gehalt an Kohlenstoff ist, welcher denselben ihren gemeinsamen Charakter verleiht. Der Kolbe'schen Theorie kommt das Verdienst zu, die Constitution der organischen Körper zuerst als auf die eigenthümliche Natur des Kohlenstoffes basirt zu betrachten. Wenn sie auch dieses Princip noch nicht consequent durchführt, so hat sie doch sicherlich einen nicht kleinen Theil zur Entwicklung der Ansichten beigetragen, die bald die allgemein herrschenden zu werden versprechen, und welche man unter dem Namen Theorie der mehratomigen Elemente zusammenfasst.

Diese Ansichten haben sich vorzüglich aus den oben erwähnten Frankland'schen Ideen entwickelt, sind jedoch noch nicht zu einem solchen Abschluss gekommen, dass eine eingehendere Darstellung derselben hier am Platze erschiene.

Die Theorie der mehratomigen Elemente ist eine quantitative Entwicklung der Lehre von den gepaarten Radicalen. Kakodyl und Acetyl wurden betrachtet als gepaarte Verbindungen von Arsen oder Kohlenstoff mit Methyl als Paarling. Der Begriff Paarung, wie er von Berzelius und später von Kolbe angenommen wurde, ist völlig verschieden von dem Begriff, welchen Gerhardt mit diesem Worte (*conjugué*) verband. Berzelius versteht unter Paarung eine eigenthümliche Art chemischer Verbindung; während durch gewöhnliche chemische Verbindung Körper erzeugt werden, deren Eigenschaften von denen der Bestandtheile wesentlich verschieden sind, übt der Paarling einen nur sehr wenig verändernden Einfluss aus auf die Eigenschaften des Körpers, mit welchem



er sich paart, namentlich aber keinen auf dessen Basicität. Aus der Untersuchung der metallhaltigen gepaarten Radicale ergab sich, dass den Elementen selbst eine gewisse Sättigungscapacität zukomme und dass diese Sättigungscapacität der Elemente durch Paarung allerdings eine Veränderung erleidet. Man erkannte, dass was man als Paarung bezeichnet hatte von der gewöhnlichen Art der chemischen Verbindung nicht verschieden, vielmehr der besondere Fall derselben ist, wenn in einer ein mehratomiges Element enthaltenden Atomgruppe die Sättigungscapacität dieses Elements grösser ist als die Summe der Sättigungscapacitäten der mit ihm verbundenen Radicale, wenn also ein Theil der Sättigungscapacität des mehratomigen Elements ungesättigt geblieben ist.

Eine vergleichende Betrachtung der Verbindungen, welche die Elemente der Stickstoffgruppe <sup>1)</sup> Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon enthalten, ergibt dass die Affinität dieser Elemente, wenn dieselben mit fünf Aequivalenten einatomiger Radicale verbunden sind, zur Ruhe gekommen oder gesättigt ist.

Die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs:

Sumpfgas . . . . .	$C_2 H_4$
Methylchlorid . . . . .	$C_2 H_3 Cl$
Chloroform . . . . .	$C_2 Cl_3 H$
Kohlensäure . . . . .	$C_2 O_4$
Phosgen . . . . .	$C_2 O_2 Cl_2$
Schwefelkohlenstoff . . .	$C_2 S_4$

zeigen, dass der Kohlenstoff vieratomig ist <sup>2)</sup>.

Verbindungen, welche auf ein Atom eines mehratomigen Elements weniger als den der Sättigungscapacität dieses Elements genügenden Aequivalentwerth anderer Radicale enthalten, haben unter günstigen Umständen das Bestreben sich weiter zu verbinden, bis der Sättigungscapacität des in ihnen enthaltenen mehratomigen Elements Genüge geleistet ist, oder verhalten sich, wenn sie für sich nicht darstellbar sind, in ihren Verbindungen als Radicale. Für die Atomigkeit dieser Radicale, d. h. für den Aequivalentwerth mit welchem sie in Verbindungen eingehen, ist es ganz gleichgültig, welcher Art die mit dem mehratomigen Elemente verbundenen Radicale sind, ob einfach oder zusammengesetzt ob positiv oder negativ; denn diese Atomigkeit kommt nicht dem zusammengesetzten Radicale als einem Ganzen zu, sie ist vielmehr eine Function des mehratomigen Elements; sie wird bestimmt durch die Differenz zwischen dessen Atomigkeit oder Sättigungscapacität und der Summe der Atomigkeiten der übrigen in dem zusammengesetzten Radicale enthaltenen Radicale. Wohl aber wird die Qualität der Verwandtschaft des zusammengesetzten Radicals, d. h. ob sie stark oder schwach ob Säuren oder Basen bildend ist, bedingt durch die Natur aller in ihm enthaltenen Radicale.

Im Allgemeinen können als Radicale nur solche Atomgruppen fungiren, in welchen von den Affinitäten des in ihnen enthaltenen mehratomigen Elements nur ein Theil gesättigt ist. Viele solcher Verbindungen sind isolirbar; so sind namentlich die Verbindungen der fünfatomigen Elemente mit drei Aequivalenten einatomiger Radicale, und

<sup>1)</sup> Baeyer Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 265, Bd. CVII, S. 257.

<sup>2)</sup> Kekulé, Lehrbuch Bd. I, S. 161; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 129.

die des Kohlenstoffs mit deren zwei von besonderer Stabilität. Die Elemente der Stickstoffgruppe erscheinen deshalb zunächst als dreiatomig, der Kohlenstoff zunächst als zweiatomig. Es hängt von der Natur der aufgenommenen Radicale ab, ob die Verbindungen vom Typus des Ammoniaks und des Kohlenoxyds ihre weitere Affinität leicht oder schwer bethätigen; oft bedarf es besonderer Vorsichtsmaassregeln um diese weitere Affinität zu erkennen.

Man hat sonach für die Elemente der Stickstoffgruppe die folgenden Typen von Radicalen (worin S ein Atom eines solchen Elements und R ein beliebiges einatomiges Radical bedeutet):

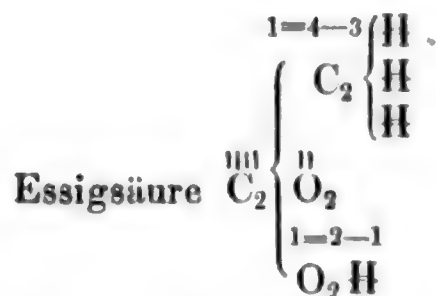
S	zunächst 3 atomig, auch 5 atomig,
SR	„ 2 „ „ 4 „
SR <sub>2</sub>	„ 1 „ „ 3 „
SR <sub>3</sub>	• „ 2 „
SR <sub>4</sub>	• „ 1 „

und für die Kohlenstoffverbindungen:

C <sub>2</sub>	zunächst 2 atomig, auch 4 atomig,
C <sub>2</sub> R	„ 1 „ „ 3 „
C <sub>2</sub> R <sub>2</sub>	• „ 2 „
C <sub>2</sub> R <sub>3</sub>	• „ 1 „

Wenn man von der Atomigkeit eines zusammengesetzten Radicals spricht, so versteht man darunter die ungesättigten Affinitäten des in dem Atomcomplex enthaltenen mehratomigen Elements.

Die Theorie der mehratomigen Elemente schliesst sich also, was die Bedeutung der Radicale anlangt, der Auffassung der Typentheorie an; unter chemischer Constitution versteht sie dagegen, mehr im Sinne der Radicaltheorie, die Beziehungen, in welchen sich die Affinitäten der eine Verbindung bildenden Atome unter einander binden. Die Elemente der Essigsäure z. B. stehen unter einander in folgender Beziehung: Zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms (C<sub>2</sub>) sind gebunden durch ein Atom Sauerstoff (Radical C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); eine an die einem Atom Sauerstoff nach Verbindung mit einem Atom Wasserstoff noch bleibende Affinität (Radical H O<sub>2</sub>); die vierte Kohlenstoffaffinität ist gebunden durch eine Affinität eines anderen Kohlenstoffatoms, dessen drei übrige Verwandtschaftseinheiten durch Wasserstoff gesättigt sind (Radical Methyl):



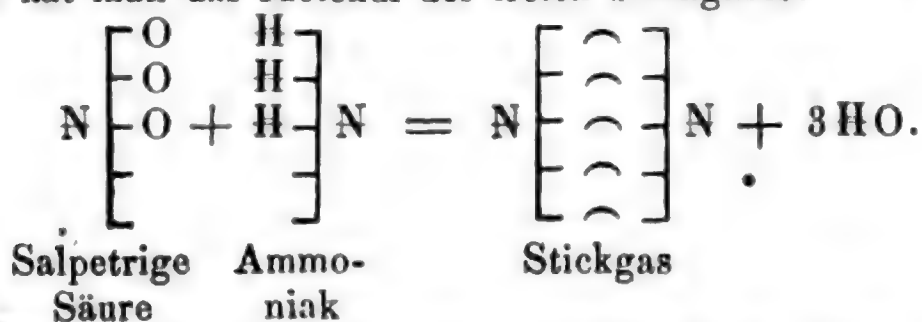
Das Methyl ist einatomig, weil von den vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms noch eine unbefriedigt ist. Im Gas Methyl sind zwei Kohlenstoffatome durch diese beiden unbefriedigten Affinitäten mit einander verbunden.

Dass die Affinität eines Atoms durch die Affinität eines anderen Atoms desselben Elements gebunden werden könne, war im Grunde schon damit angenommen, dass man die freien Elemente als Verbindungen stofflich gleicher Atome ansah. Die Vorstellung, dass eine solche Verbindung der Atome eines mehratomigen Elements unter ein-

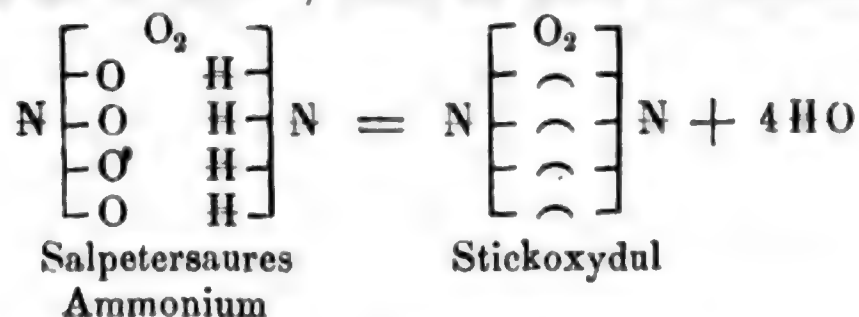
ander durch gegenseitige Bindung nur eines Theils ihrer beiderseitigen Affinitäten bewirkt werde, erklärt eine Menge auffallender Erscheinungen.

Im Stickoxydul z. B. erscheint der Stickstoff einatomig, denn dasselbe verhält sich niemals wie ein Radical, während man nach seiner Zusammensetzung  $\overset{v}{\text{N}}\text{O}$  von ihm die Eigenschaften eines vieratomigen Radicals erwarten sollte. Aus obiger Betrachtung erklärt sich dieses scheinbar abnorme Verhalten auf die einfachste.

Wenn alle Affinitäten zweier Stickstoffatome sich gegenseitig binden, so hat man das Molekül des freien Stickgases:

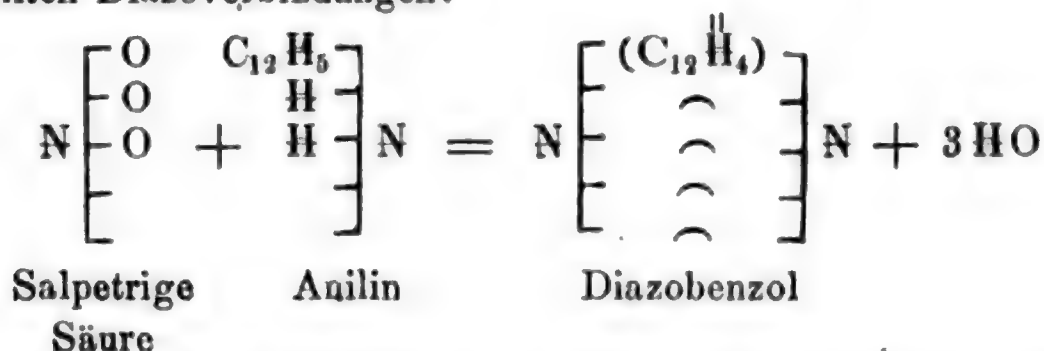


Stickoxydulgas sind zwei Stickstoffatome durch je vier ihrer Affinitäten mit einander, durch die fünfte mit Sauerstoff verbunden:



Das Stickoxydul kann deshalb nie als Radical auftreten weil es keine freie Affinität enthält.

Dieselbe Constitution wie das Stickoxydul haben die von Gries dargestellten Diazoverbindungen:



Die ungeheure Spannung im Molekül des Diazobenzols, welche bei geringer Temperaturerhöhung Explosion bewirkt, ist sonach leicht verständlich, nämlich die Bedingung unter welcher der Stickstoff Gasgestalt annimmt ist bereits zu  $\frac{4}{5}$  erfüllt.

Wenn zwei Atome des zweiatomigen Radicals  $\text{O}_2$  oder  $\text{Cu}_2$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_2)$  sich durch je eine ihrer Affinitäten mit einander verbinden, so sind die resultirenden Radicale  $[\text{O}_2\text{O}_2]''$ ,  $[\text{Cu}_2\text{Cu}_2]''$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{C}_2\text{H}_2)]''$  wiederum zweiatomig; es ist klar dass durch noch so oft wiederholte Verbindung dieser Art die Atomigkeit der Radicale weder vermehrt noch vermindert wird. Hieraus erklärt sich, wie es möglich ist, dass ein einatomiges Radical mehrere Oxyde bilden kann, warum die Basicität der Chlorsäure dieselbe ist wie die der Salzsäure; unter denselben Gesichtspunkt fallen die verschiedenen Aequivalentwerthe dessel-



ben Metalls in seinen Oxydul- und Oxydverbindungen sowie die Anhäufung von  $(C_2H_2)$  in den Gliedern homologer Reihen. Man hat

Salzsäure. . . . .	$\text{ClH}$
Unterchlorige Säure . . .	$\text{Cl}\ddot{\text{O}}_2\text{H}$
Chlorige Säure . . . .	$\text{Cl}\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\text{H}$
Chlorsäure . . . . .	$\text{Cl}\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\text{H}$
Ueberchlorsäure . . .	$\text{Cl}\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\text{H}$
Unterchlorsäure . . .	$\text{Cl}\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\ddot{\text{O}}_2\text{Cl}$
Kupferchlorid . . . .	$\text{ClCu}_2\text{Cl}$
Kupferchlorür . . . .	$\text{ClCu}_2\ddot{\text{Cu}}_2\text{Cl}$
Quecksilberchlorid. . .	$\text{ClHg}_2\text{Cl}$
Quecksilberchlorür . . .	$\text{ClHg}_2\ddot{\text{Hg}}_2\text{Cl}$
Methylenchlorid . . .	$\text{Cl}\ddot{\text{C}}_2\text{Cl}$
	$\text{H}_2$
Homologe Reihe des	$\text{Cl}\{\ddot{\text{C}}_2\{\ddot{\text{C}}_2\{\ddot{\text{C}}_2\} \dots \{\ddot{\text{C}}_2\text{Cl}$
Methylenchlorids . . .	$\{\text{H}_2\{\text{H}_2\{\text{H}_2\} \dots \{\text{H}_2$

Die Theorie der mehratomigen Elemente ist, wie schon bemerkt, noch in der Entwicklung begriffen und zeigt daher noch manche Lücken, bietet der Kritik noch manche Schwächen. Trotzdem hat sie sich bereits weit verbreitete Anerkennung erworben und verspricht eine Uebereinstimmung der theoretischen Ansichten zu vermitteln, wie sie seit dem Umsturz der elektrochemischen Theorie durch die Substitution nicht mehr dagewesen. In der That ist die Beziehung der organischen Verbindungen auf die Kohlensäure nicht wesentlich verschieden von der Erklärung ihrer Constitution aus der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs.

Man hat sich in der Chemie daran gewöhnt, jede Anschauungsweise die eine nur einigermaassen klare Vorstellung von chemischen Erscheinungen giebt Theorie zu nennen. Ueber das Wesen der chemischen Kraft, über die Natur der Verwandtschaft giebt uns keine der neueren Theorien irgend welchen Aufschluss, von einer Theorie im wahren Sinne des Wortes kann also eigentlich nicht die Rede sein. Eine solche Theorie wurde überhaupt nur einmal aufgestellt durch Berzelius. Wir wissen jetzt, dass chemische Verwandtschaft und Elektrizität nicht identisch sind, aber an die Stelle der elektrochemischen Theorie ist bislang keine andere getreten. V.

**Theriak**, *Theriaca*, von  $\theta\eta\rho$ , Thier. Der Erfinder dieser sehr complicirten Arznei soll Nero's Leibarzt, Andromachus, sein. Sie stand ehemals in grossem Rufe, wurde als Antidot gegen den Biss giftiger Thiere, sonst aber auch fast als Universalmittel gebraucht und mit einer gewissen Feierlichkeit zubereitet. Der Theriak hatte eine Unzahl von Ingredienzien, heutiges Tags sind dieselben sehr reducirt. Er enthält hauptsächlich Gewürze: Zimmt, Cardamom, Zittwerwurzel u. s. w., als besonders wirksamen Bestandtheil aber Opium, welche mit Honig eine Latwerge bilden. Wp.

## Thermalwasser. Das Wasser der Thermen.

Thermen heissen warme oder heisse Quellen, s. unter Mineralwasser Bd. V, S. 304.

Thermobarometer nannte Bellani ein Heberbarometer, dessen beide weiteren Schenkel nach Gay-Lussac's Vorschlag durch eine enge Röhre verbunden sind, und das er abwechselnd in aufrechter Lage als Barometer oder in umgekehrter als Thermometer gebrauchte. Das Gefäss des Thermometers ist hierbei der zugeschmolzene weitere Schenkel des Barometers.

Den Namen Thermobarometer gebraucht man bisweilen für ein Thermometer, das durch Bestimmung des Siedepunktes des Wassers den stattfindenden Luftdruck angeben lässt, worüber im Artikel Thermometer das Erforderliche gesagt wird. *Hs.*

Thermochemie. So hat man die bei chemischen Einwirkungen auftretenden Wärmeerscheinungen genannt (s. unter Wärmeentwicklung).

Thermoelektricität. Die durch Wärme hervorgerufene Elektricität nennt man Thermoelektricität in einzelnen Fällen auch Pyroelektricität.

Manche Krystalle mit hemiëdrischen Flächen, wie Turmalin, Kieselzinkerz, Skolezit, Axinit, Boracit, Rhodizit, Prehnit, Topas, Struvit, so wie auch Zucker, Weinsäure zeigen bei der Erwärmung an den entgegengesetzten Enden sich entgegengesetzt elektrisch, was fort dauert so lange die Temperaturerhöhung zunimmt; bei constanter Temperatur sind die Krystalle nicht elektrisch, und bei der Abkühlung werden jene Enden wieder elektrisch, aber entgegengesetzt dem Zustande der bei der Erwärmung eintrat. Man nennt das Ende, welches bei Zunahme der Temperatur positiv elektrisch wird, den analogen Pol, das andere Ende den antilogen. Beim Boracit hat Hankel eine Umkehrung dieser Pole bei einer Erhitzung über 120° C. beobachtet.

Eine sorgfältige Zusammenstellung der hierher gehörenden Erscheinungen, welche man zur Unterscheidung von den nachfolgenden auch pyroelektrische genannt hat, giebt Riess in seiner Lehre von der Reibungselektricität, Bd. II, S. 460.

Zwei Dräthe von verschiedenen Metallen, welche an den Enden zusammengelöthet oder in anderer Weise metallisch verbunden einen Ring bilden, geben bekanntlich bei überall gleicher Temperatur keinen elektrischen Strom, indem die elektrische Differenz an der einen Verbindungsstelle der an der anderen entgegengesetzt ist. Wird aber die eine dieser Verbindungsstellen erwärmt, während die andere ihre Temperatur behält, so zeigt sich in dem Ringe ein elektrischer Strom, welcher so lange anhält, als die eine Löthstelle wärmer ist als die andere. Den so hervorgebrachten Strom nennt man einen thermoelektrischen Strom oder einen Thermostrom; er wurde zuerst von Seebeck 1821 beobachtet. Ist der Ring aus Kupfer und Wismuth gebildet, so geht an der wärmeren Verbindungsstelle der Strom vom Wismuth zum Kupfer. Da Wismuth bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Kupfer positiv elektrisch wird, so folgt hieraus, dass die elektrische Differenz dieser beiden Metalle durch Erwärmen kleiner

wird. Bei anderen Metallcombinationen findet das entgegengesetzte Verhalten statt, z. B. bei Zink und Wismuth.

Bei dem oben betrachteten Ringe kann man auch die Verbindung der beiden kalten Enden durch einen beliebigen dritten Draht, etwa den Draht eines Multipliers ersetzen, ohne dadurch an der elektromotorischen Kraft dieser Verbindung etwas geändert zu haben, indem die beiden zuerst betrachteten Metalle durch diese Verbindung dieselbe elektrische Differenz annehmen, welche sie bei unmittelbarer Berührung erhalten hätten, wie aus dem Volta'schen Spannungsgesetze folgt. ●

Eine Verbindung aus zwei verschiedenen Metallen nennt man ein thermoelektrisches Element auch ein Thermoelement; verbindet man eine Reihe solcher thermoelektrischer Elemente in gleicher Folge hintereinander, so erhält man eine thermoelektrische Säule oder Thermosäule. Werden in dieser je die zweiten Verbindungsstellen erwärmt, indem man die anderen kalt lässt, so erhält man in den Enden der Säule eine elektrische Differenz, welche bei  $n$  vereinigten Elementen  $n$  mal so gross ist als für gleiche Erwärmung bei einem Elemente. Dabei bringt man die Elemente in Zickzackform, um bequem die geraden oder die ungeraden Löthstellen erwärmen zu können, und ordnet diese so an, dass das Ganze ein Parallelepiped bildet, in dessen einer Endfläche die ungeraden in der anderen die geraden Löthstellen liegen. Mit einer solchen Säule von 769 Paaren oder Elementen aus Eisen und Neusilber ist es Kohlrausch<sup>1)</sup> gelungen bei einer Temperaturdifferenz von 10 bis 15° C. der einen Reihe von Verbindungsstellen gegen die andere mit Hülfe eines Condensators die an den Enden auftretende Elektrizität zu beobachten, und Vergleichen ihrer Intensität mit der Zahl der gebrauchten Elemente anzustellen, deren Resultate dem obigen Satze hinreichend entsprachen.

Wird eine solche Säule durch einen metallischen Leiter geschlossen, indem man die beiden Enden derselben durch diesen verbindet, so entsteht in diesem ein elektrischer Strom, dessen elektromotorische Kraft bei  $n$  Elementen wieder  $n$  mal so gross ist als die eines einzelnen Elementes bei derselben Temperaturdifferenz. Dieser Strom zeigt in allem dieselben Eigenschaften wie die hydroelektrischen Ströme, er wirkt auf die Magnetnadel, er erregt Elektromagnete, er giebt chemische Zersetzungen und Funken; nur ist immer die elektromotorische Kraft sehr klein gegen die, welche durch die Volta'schen Säulen erregt wird. Ein einzelnes Element der von Kohlrausch gebrauchten Säulen ergab bei einer Temperaturdifferenz von 10 bis 15° C. nur  $\frac{1}{6600}$  der elektromotorischen Kraft eines einfachen Daniell'schen Elementes.

Gewöhnlich nimmt die elektromotorische Kraft und also auch die Stromstärke bei demselben Leitungswiderstande zu, wenn die Temperaturdifferenz wächst, und ist für geringe Temperaturdifferenzen nahe diesen proportional. Für bedeutendere Temperaturdifferenzen findet aber diese Proportionalität auch nicht mehr annähernd statt. So fand Pouillet bei Gelegenheit der Herstellung seines magnetischen Pyrometers, dass der thermoelektrische Strom einer Platin-Eisenkette für jeden Grad Temperaturdifferenz ungefähr bei 600° C. am langsamsten

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXII, S. 412.



wächst, während eine Zunahme der Temperaturdifferenz um einen Grad bei  $100^{\circ}$  und bei  $1000^{\circ}\text{C.}$  Temperaturdifferenz nahe dieselbe Zunahme der Stromstärke herbeiführte<sup>1)</sup>. Für Kupfer und Eisen fand Becquerel, dass die Stromstärke zunimmt mit der Temperaturdifferenz bis ungefähr  $250^{\circ}\text{C.}$ ; für höhere Temperaturdifferenzen nahm sie rasch wieder ab, und bei  $300^{\circ}\text{C.}$  hörte der Strom ganz auf. Andere erhielten ähnliche Resultate; Hankel<sup>2)</sup> bestimmte für viele Metallverbindungen die bei verschiedenen Temperaturdifferenzen sich ergebenden Stromstärken, und fand z. B. bei Kupfer und Eisen eine Stromumkehrung bei einer Erhitzung über  $415^{\circ}\text{C.}$ , bei Silber und Eisen über  $370^{\circ}\text{C.}$ , bei galvanisch-gefälltem Kupfer und Eisen bei einer Temperaturdifferenz von mehr als  $338^{\circ}\text{C.}$

Es ist daraus begreiflich, wie die Angaben über die Richtung des Stromes bei verschiedenen Beobachtern verschieden ausfallen mussten, wenn diese wie es anfänglich geschah die Grösse der Temperaturdifferenzen nicht beachteten.

Aber auch kleine Aenderungen in demselben Metalle bringen hier eine Aenderung hervor. Magnus erhielt einen Strom, als er einen Draht der durch das Ausziehen hart geworden war durch theilweises Ausglühen oder Erhitzen bis  $200^{\circ}\text{C.}$  zum Theil weich machte, und nach dem Erkalten die Stelle, an welcher der harte Theil in den weichen überging, erhitze. Der Strom ging dabei durch die erhitze Stelle vom weichen Theile zum harten bei Messing, Feinsilber, Stahl, Silber mit 25 Proc. Kupfer, Kadmium, Kupfer, Gold mit 9,7 Proc. Kupfer (aus Friedrichs'dor), Platin, Gold mit 2,1 Proc. Silber (holländische Ducaten); dagegen vom harten Theile zum weichen bei Neusilber, Zink, Zinn und Eisen<sup>3)</sup>. Die Temperaturdifferenz der beiden Verbindungsstellen war hier ungefähr  $94^{\circ}\text{C.}$  Eine aus homogenem Metall gebildete Kette gab dagegen durch Erwärmen an einer Stelle keinen Strom auch wenn die Temperaturänderungen oder die Querschnitte nach beiden Seiten hin verschieden waren.

Svanberg hat aus Wismuth und Antimon Stäbe geschnitten, deren Länge der Spaltungsebene vom grössten Glanze parallel war (*A*), und andere deren Länge auf dieser Ebene rechtwinklig stand (*B*). Wurden zwei solche Stäbe desselben Metalls verbunden, so ergab sich bei der Erwärmung der einen Berührungsstelle ein Strom, welcher von dem zweiten Stabe *B* zum ersten *A* ging<sup>4)</sup>.

Becquerel hat bei einer Kupfer-Eisenkette die Intensitäten der entstehenden Ströme gefunden bei den Temperaturen der beiden Löthstellen

$$50^{\circ} \text{ und } 0^{\circ} = 11; 100^{\circ} \text{ und } 50^{\circ} = 10; \text{ dagegen}$$

$100^{\circ} \text{ und } 0^{\circ} = 22$ , also sehr nahe der Summe der beiden ersten Intensitäten gleich; ebenso bei den Temperaturen  $200^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  die Stromstärke 15; dagegen  $200^{\circ} \text{ und } 0^{\circ} = 37 = 15 + 22$ . Das hierin enthaltene Gesetz hat er noch für mehrere andere Temperaturdifferenzen bestätigt. Dies folgt unmittelbar aus der oben aufgestellten Ansicht, dass die elektrischen Differenzen Functionen der Temperaturen der Verbindungsstellen sind. Ist  $f(\theta)$  die elektrische Differenz dieser Verbindungsstelle bei der Temperatur  $\theta$ , und ist dies die Tem-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXIX, S. 574. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 479. —

<sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIII, S. 469. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. III, S. 153.

peratur der einen Löthstelle, während  $\theta_0$  die der anderen ist, so ist die elektromotorische Kraft des Ringes  $f(\theta) - f(\theta_0)$ , was sich auch als

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{df(\theta)}{d\theta} d\theta \text{ darstellen lässt. Es ist aber}$$

$$\int_{\theta_0}^{\theta} = \int_{\theta_0}^{\theta} + \int_{\theta_1}^{\theta}$$

was den oben von Becquerel gefundenen Satz hier ausspricht, nur aber für die elektromotorischen Kräfte und nicht nothwendig für die Stärke der elektrischen Ströme, weil für diese die Leitungswiderstände verschieden sein können.

Man hat anfänglich für die thermoelektrische Erregung der Metalle ähnliche Spannungsreihen aufzustellen gesucht, wie man sie für die elektrische Spannung zwischen zwei Metallen von Volta und den Späteren hat. Aus dem obigen ist deutlich, dass man für verschiedene Temperaturen verschiedene solche Reihen erhalten müsse, was sich auch bald zeigte. Diese Reihen sind so aufgestellt, dass an der erwärmten Stelle der Thermostrom von dem früher angeführten Metalle zu dem später genannten geht, und dabei ist gewöhnlich das früher bezeichnete Metall als negativ gegen das andere bezeichnet, was angiebt, dass der Strom von dem positiven Metall durch das Galvanometer zu dem negativen geht. Am negativen Ende dieser Reihe steht Wismuth am positiven Antimon, wenn man einige Legirungen ausnimmt.

Becquerel hat, nachdem er zuerst die Angaben seines Galvanometers auf die Stärke des Stromes empirisch reducirte, eine Reihe von Versuchen über die Stromstärken angestellt, welche verschiedene Metalle bei demselben Leitungswiderstande der Kette und bei derselben Temperaturdifferenz gaben, also die elektromotorischen Kräfte dieser Metalle für dieselbe Temperaturdifferenz bestimmt. Er verband hierzu alle Drähte, welche untersucht werden sollten, hintereinander zu einem Drahte, dessen Enden mit dem Galvanometer verbunden waren, und brachte dann abwechselnd die eine oder die andere Löthstelle auf  $20^\circ$ , während alle anderen auf  $0^\circ$  erhalten wurden. So entstand ein Strom, welcher jedesmal dieselben Leiter zu durchlaufen hatte. Er fand die Stromstärke also hier die elektromotorischen Kräfte bei

Eisen und Zinn . . . .	31,26; Eisen und Platin . . . .	36,07;
Kupfer und Platin . . .	8,55; Kupfer und Zinn . . . .	3,50;
Eisen und Kupfer . . . .	27,96; Zink und Kupfer . . . .	1,00;
Silber und Kupfer . . . .	2,00; Silber und Gold . . . . .	0,50;
Eisen und Silber . . . .	26,20;	

Man hat hier Eisen und Kupfer . . . . .	27,96
Kupfer und Zinn . . . . .	3,50

Summe 31,46

während Eisen und Zinn ergab . . . . . 31,26

Ebenso Eisen und Silber 26,20; Silber und Kupfer 2,00; zusammen 28,20; während Eisen und Kupfer 27,96 giebt. Eisen und Kupfer

27,96; Kupfer und Platin 8,55; Summe 36,51; dagegen Eisen und Platin 36,07. Schreibt man diese Differenzen den Beobachtungsfehlern zu, so kann man die obengenannten Metalle in eine Reihe zusammenstellen und mit Zahlen bezeichnen, so dass die Differenz dieser Zahlen je die elektromotorische Kraft zwischen den gewählten Metallen für die oben gebrauchte Einheit und die angewandten Temperaturen giebt wie dies bei der Volta'schen Spannungsreihe der Fall ist. Man erhält so, Platin = 0 gesetzt: + Platin 0, Zinn 5,04, Kupfer 8,04; Zink 9,0, Gold 9,34; Silber 9,84; Eisen 36,04 —.

Da für enge Grenzen der Temperaturdifferenzen die elektromotorischen Kräfte den Temperaturdifferenzen proportional gesetzt werden können, so kann man diese Zahlen noch für 1° Temperaturdifferenz bestimmen, wobei man dann um von der gewählten Einheit der Stromstärken unabhängig zu sein irgend eine bestimmte elektrische Differenz für diese Temperaturdifferenz 1° = 1 setzt. Kirchhof nennt die so für die einzelnen Körper erhaltenen Zahlen deren thermoelektrische Zahl, wobei er die für chemisch reines Silber = 0 und die für käufliches Kupfer = 1 setzt. Matthiessen hat diese thermoelektrischen Zahlen für eine grosse Zahl von Metallen bestimmt<sup>1)</sup>. Es ist nach dem früheren zu sehen, dass diese Zahlen nur Werthe haben für die Temperatur der kalten Löthstelle, welche bei den Beobachtungen statt hatte; diese war meistens niedrig 4° bis 9°, und nur einige Mal 25° bis 26° bei den Versuchen über die Metalle, welche sich in Drahtform bringen liessen; bei den Versuchen mit anderen Körpern aber 17° bis 31°. Die Zahlen enthält folgende Tafel:

Wismuth, käuflich, gepresster Draht . . . . .	+	35,81
„ rein, „ „ . . . . .	+	32,91
„ 32 Thl. mit 1 Thl. Antimon, gegossen . . . . .	+	26,06
„ rein gegossen . . . . .	+	24,96
Wismuthkrystall, axial . . . . .	+	24,59
„ äquatorial . . . . .	+	17,17
Kobalt Nr. 1, gepresst . . . . .	+	8,977
Kalium, in Röhren gegossen . . . . .	+	5,492
Argentum, hartgezogener Draht . . . . .	+	5,240
Nickel, käuflich . . . . .	+	5,020
Kobalt Nr. 2. . . . .	+	3,748
Palladium, hartgezogener Draht . . . . .	+	3,560
Natrium, in Röhren gegossen . . . . .	+	3,094
Quecksilber, in Röhren eingeschmolzen . . . . .	+	2,524
Aluminium, hartgezogener Draht . . . . .	+	1,282
Magnesium, gepresster Draht . . . . .	+	1,175
Blei, rein, gepresster Draht . . . . .	+	1,029
Zinn, rein, gepresster Draht . . . . .	+	1,000
Kupfer Nr. 1, käuflicher, weicher Draht . . . . .	+	1,000
Kupfer Nr. 2, käuflicher, weicher Draht . . . . .	+	0,922
Platin, käuflicher Draht . . . . .	+	0,723
Gold, hartgezogener Draht . . . . .	+	0,613
Iridium . . . . .	+	0,163
Antimon, rein, gepresster Draht . . . . .	+	0,036
Silber, rein, hartgezogener Draht . . . . .	+	0,000

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 412.



Gaskohle . . . . .	—	0,057
Zink, rein, gepresster Draht . . . . .	—	0,208
Kupfer, galvanoplastisch . . . . .	—	0,244
Kadmium, rein, Blech . . . . .	—	0,332
Antimon, käuflich, gepresster Draht . . . . .	—	1,897
Strontium, gepresster Draht . . . . .	—	2,028
Lithium, gepresster Draht . . . . .	—	3,768
Arsen, rein . . . . .	—	3,828
Calcium, gepresster Draht. . . . .	—	4,260
Eisen, Clavierdraht Nr. 4 . . . . .	—	5,218
Antimon, axial . . . . .	—	6,965
„ äquatorial . . . . .	—	9,435
Phosphor, rother . . . . .	—	9,600
Antimon, rein, gegossen . . . . .	—	9,871
Wismuth 12; 1 Zinn, gegossen . . . . .	—	13,670
Antimon 2; 1 Zink, gegossen . . . . .	—	22,700
Tellur . . . . .	—	179,80
Selen . . . . .	—	290,00

Eine grosse Reihe von hierauf gerichteten Versuchen bestätigte das Bestehen des von Becquerel aufgestellten Spannungsgesetzes. Das Verhalten von Elektrolyten bei der Erregung von thermoelektrischen Strömen hat Wildt<sup>1)</sup> untersucht. *Hs.*

**Thermoelektrische Säule**, auch **Thermosäule**, s. Thermoelektricität.

**Thermoharmonika**. Beim Erwärmen oder Abkühlen einer Glasröhre zeigt sich zuweilen ein Ton dem einer Glasharmonika nicht unähnlich. Marx<sup>2)</sup> hat die Bedingungen des Tönens hier ermittelt, und hält es für möglich, danach ein musikalisches Instrument, ein Thermoharmonika, zu construiren. Man könnte auch die sogenannte chemische Harmonika (s. Bd. III, S. 781) als Thermoharmonika bezeichnen.

**Thermohygrometer** nennt man auch das Psychrometer (s. Hygrometer). *Hs.*

**Thermolampe**. Lebon versuchte eine Lampe zu construiren, in welcher Holz verbrannt und dadurch zu gleicher Zeit aus demselben Leuchtgas erzeugt wurde, um so mit dieser Vorrichtung zu gleicher Zeit zu heizen und zu beleuchten; diese unbrauchbare Vorrichtung erhielt deshalb den Namen Thermolampe<sup>3)</sup>.

**Thermomagnetismus** war der Name, welchen Seebeck der Thermoelektricität beilegte, welche er zuerst in den magnetischen Wirkungen ihres Stromes entdeckte und untersuchte. *Hs.*

**Thermometer**. Den Grad der Erwärmung eines Körpers nennt man seine Temperatur (s. d. Art.), die Instrumente welche dazu dienen diese Temperatur zu bestimmen sind Thermometer, von θερμός warm und μετρέω ich messe.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 351. — <sup>2)</sup> Schweigg.-Seidel Jahrb. d. Chem. u. Phys. Bd. I, S. 132. — <sup>3)</sup> Gilbert's Annal. Bd. X, S. 491.

Als Mittel zur Bestimmung der Temperatur bedient man sich gewöhnlich der durch die Wärme bewirkten Ausdehnung der Körper, und zwar der Ausdehnung von Flüssigkeiten, weil diese am leichtesten zu beobachten ist. Bringt man eine Flüssigkeit in ein Gefäss, das in eine sehr feine Röhre endigt, so wird bei einer geringen Ausdehnung der Flüssigkeit ein Theil dieser in die enge Röhre treten müssen und dort eine leicht bemerkbare Länge ausfüllen, also auf diese Weise die Ausdehnung der Flüssigkeit zu beobachten sein. Als thermometrische Flüssigkeit gebraucht man, wo dieses angeht, gewöhnlich Quecksilber, und von dem Quecksilberthermometer soll zuerst die Rede sein.

Das Gefäss und die Röhre werden immer aus Glas gebildet. Da die Ausdehnung des Quecksilbers durch die Länge der Quecksilbersäule beurtheilt werden soll, welche bei der Erwärmung in die Röhre tritt, so ist es nothwendig, dass diese einen durchaus gleichen Querschnitt hat, oder dass man wenigstens das Verhältniss der Querschnitte an den verschiedenen Stellen der Röhre möglichst genau kennt. Man nimmt nur solche Röhren zu Thermometerröhren, in welchen der Querschnitt sehr nahe überall derselbe ist.

Hiervon überzeugt man sich vor Anfertigung des Thermometers durch das Calibriren der Röhre. Man bringt in die an beiden Seiten noch offene Röhre einen Quecksilberfaden, was dadurch geschieht, dass man die Röhre mit dem unteren Ende in ein hinreichend tiefes Gefäss mit Quecksilber eintaucht, nachdem das Quecksilber in der Röhre aufgestiegen ist, das obere Ende mit dem Finger verschliesst und nun die Röhre herausnimmt und horizontal legt. Diese Quecksilbersäule verschiebt man nun in der Röhre, was bei weiteren Röhren durch Neigen geschieht, bei engeren aber durch Klopfen während der geneigten Stellung gelingt, und misst ob die Quecksilbersäule überall dieselbe Länge hat, wozu man sich wohl eines Zirkels bedient, oder wozu man die Röhre auf eine getheilte Platte legt. Die Quecksilbersäule nimmt man hierzu 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Zoll lang, und wiederholt die Operation mit einem Faden von etwa 1 Zoll Länge, um sich zu überzeugen, ob auch nicht in kleineren Distanzen Wechsel in dem Querschnitte vorkommen. Ist die Quecksilbersäule überall gleich lang, so ist die Röhre brauchbar.

An eine solche Röhre wird nun das Gefäss angeblasen oder angeschmolzen. Für gewöhnliche Thermometer geschieht dies, indem man das eine Ende der Röhre zuschmilzt, dieses Ende erhitzt und dann durch das andere Ende mit dem Munde aufbläst, wodurch man eine mehr oder weniger grosse Kugel erhält. Da hierbei leicht etwas Feuchtigkeit in die Röhre kommt, so verfährt man besser anders, was bei sehr engen Röhren, bei denen das Aufblasen in dieser Weise nicht gelingt, ohnedem nothwendig ist. Man schmilzt die Röhre an beiden Enden zu, macht sie zuerst der ganzen Länge nach heiss, und bringt dann das eine Ende in die Flamme, wo nun die sich steigende Elasticität der Luft eine kleine Blase auftreibt. Man öffnet jetzt die Röhre am andern Ende, um Luft einzulassen und verschliesst sie nach dem Erkalten wieder, worauf man durch Wiederholung der beschriebenen Operation die Blase weiter auftreibt, bis diese etwa zwei Linien weit geworden ist. Nun richtet man das Feuer auf das Ende der Kugel, um diese platzen zu machen, worauf man die Oeffnung durch ein Eisenstäbchen erweitert und durch Zusammenschmelzen der Lappen verstärkt. Nun wird an dieses Ende eine dünnwandige etwa 1 bis  $1\frac{1}{4}$

Linien weite Glasröhre angeschmolzen und die Schweissstelle etwas aufgeblasen. Nun erst staucht man das andere Ende der Röhre und  
Fig. 52. bläst die Kugel auf, wobei nun keine Feuchtigkeit in die Thermometerröhre kommt. Die fertige Röhre hat nun die Gestalt Fig. 52.



In neuerer Zeit werden die Thermometer häufig aus einer äusserlich dickeren Glasröhre verfertigt und dem angeblasenen Gefässe eine cylindrische oder konische Form gegeben, wobei der äussere Durchmesser des Gefässes nicht grösser wird als der Durchmesser der Röhre. Ein solches Thermometer mit aufgeätzter Scale lässt sich leicht durch einen durchbohrten Kork schieben.

Zum Füllen der Röhre nimmt man reines und besonders von aller Feuchtigkeit freies Quecksilber, weshalb es gut ist, dieses zuerst bis zum Kochen zu erhitzen; besser ist es das gereinigte trockene Quecksilber mit frisch ausgeglühten Kohlen in einem verschlossenen Glaskolben zu schütteln und wiederholt sorgfältig zu filtriren. Das so getrocknete Quecksilber bringt man in die oben an der Thermometerröhre befindliche Ansatzröhre, oder wenn diese nicht vorhanden ist, in einen kleinen auf die Röhre mit Hülfe von umwickeltem Papier aufgesteckten Trichter, wobei man das Quecksilber durch einen Papiertrichter einlaufen lässt, um es frei von aller Unreinigkeit zu erhalten.

Hierauf erhitzt man die ganze Röhre nebst der Kugel an einer Weingeistlampe, wodurch die Luft zum Theil ausgetrieben wird, und beim Erkalten Quecksilber in die Kugel kommt. Erhitzt man darauf die Röhre zum zweiten Male und bringt dann das Quecksilber in der Kugel zum Kochen, so wird nun beinahe alle Luft aus dem Thermometer entfernt, und das Quecksilber die Kugel beinahe ganz erfüllen. Da diess sehr rasch geschieht, so muss man die Kugel nur langsam vom Feuer entfernen, um ein Zerschlagen derselben zu verhüten. In der Regel bleibt hierbei noch eine kleine Luftblase in dem Uebergange aus der Kugel in die Röhre sitzen. Diese treibt man durch abermaliges Erhitzen der Kugel bei verticaler Stellung der Röhre in den Trichter, wo sie durch das Quecksilber aufsteigt, wobei man zuweilen die Trennung von der Röhre durch eine eiserne Nadel, die man an dieser von oben in dem Quecksilber herumführt, bewirken muss. Nach dem Erkalten ist nun Kugel und Röhre mit luftfreiem Quecksilber erfüllt. Man giesst das Quecksilber aus dem Gefässe aus und treibt durch Erwärmen der Kugel so viel Quecksilber aus der Röhre als für die Bestimmung des Thermometers nothwendig ist. Nun zieht man die Röhre an dem oberen Ende des Thermometers in eine ziemlich feine Spitze aus, erwärmt das Thermometer, bis ein kleines Tröpfchen Quecksilber sich an der Spitze zeigt, worauf man die Kugel aus der Flamme bringt und die Spitze zuschmilzt. Das Thermometer ist nun luftleer. Ist noch eine kleine Luftblase zwischen dem Quecksilber geblieben, so wird diese sich unter dem verminderten Drucke stark ausdehnen und sichtbar werden, worauf man diese wenigstens über das Quecksilber bringen muss.

Nachdem das Thermometer gefüllt und geschlossen ist, geht man an die Bestimmung der Fundamentalpunkte, als welche man jetzt

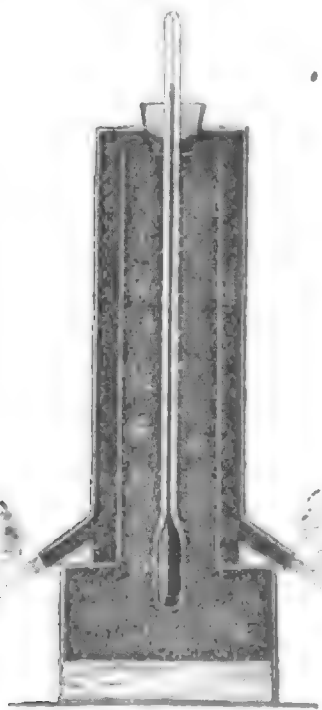


allgemein die Temperatur des schmelzenden Eises und die der Dämpfe des siedenden Wassers nimmt.

Zur Bestimmung des ersten bringt man das Thermometer in zerstoßenes Eis oder Schnee, welche in der Schmelzung begriffen sind, am besten in einem Zimmer, dessen Temperatur nur wenig über der des Eispunktes liegt. Dabei soll das Thermometer bis nahe an den Punkt, auf welchen das Quecksilber sich in dieser Temperatur zusammenzieht, in das Eis oder den Schnee eingetaucht sein. Zweckmässig ist es hierbei dafür zu sorgen, dass das aus dem Eise sich bildende Wasser ablaufen kann, weil ohne das das Thermometergefäss von Wasser umgeben sein kann, das eine etwas höhere Temperatur als das schmelzende Eis hat. Bei der Anwendung von Schnee soll man warten, bis der Schnee anfängt durchscheinend zu werden, und jedenfalls die Bestimmung geendigt haben, wenn der Schnee ganz mit Wasser durchzogen ist. Mit dieser Vorsichtsmassregel sieht man das Quecksilberende nach einiger Zeit ruhig an einer Stelle verharren, welche man entweder durch einen zuvor um den Stiel des Thermometers gelegten gewichsten Faden oder durch einen Strich mit dem Schreibdiamante bezeichnet.

Zur Bestimmung des Siedepunktes bringt man das Thermometer in die Dämpfe siedenden Wassers, wozu man sich eines Gefässes wie in Fig. 53 bedienen kann, bei welchem die aufsteigenden Dämpfe das

Fig. 53.



Thermometer umspülen, dann von oben in den äusseren hohlen Cylinder zurückkehren und an dem untern Ende endlich frei in die Luft austreten können. Bei dieser Einrichtung ist der engere Raum vor jeder Abkühlung von aussen geschützt. Das Thermometer ist durch einen Kork in der oberen Oeffnung des Gefässes befestigt, welcher diese obere Oeffnung verschliesst. Auch hier soll die Röhre so weit als möglich bis zu dem Punkte, bei welchem das Quecksilber nach einiger Zeit stehen bleiben soll, dem genäherten Siedepunkte, in die Dämpfe eingetaucht sein. Den genäherten Siedepunkt bezeichnet man wie früher den Eispunkt. Während dieser Bestimmung hat man den Barome-

terstand und die Temperatur des Barometers zu notiren.

Bei den genauesten Thermometern theilt man jetzt häufig die Röhre zuerst in beliebige gleich lange Theile z. B. Millimeter, und zählt diese von dem untersten Theilstriche nach oben und bemerkt dann nur, wo nach dem eben beschriebenen Verfahren der Eispunkt und der Siedepunkt liegt. Statt in gleich lange Theile zu theilen, theilen manche Mechaniker, wie z. B. Fastré in Paris, die Röhre in gleiche Volumtheile, indem sie nach Gay-Lussac's Vorschrift bei dem Calibriren sich die Längen notiren, welche in den einzelnen Stellen der Röhre dieselbe Quecksilbersäule einnimmt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Eine Beschreibung dieses Verfahrens findet man von Pierre in Pogg. Annal. LVII, S. 553.

Um aus dem genäherten Siedepunkte, welcher nach obiger Angabe bestimmt ist, den richtigen zu finden, dient eine Tafel der Spannkraft der Wasserdämpfe bei Temperaturen, welche dem Siedepunkte nahe liegen, welche für die Barometerstände, die in Deutschland gewöhnlich vorkommen, hier aus Regnault's grösserer Tafel ausgezogen, folgt mit einer Correction, auf welche Moritz aufmerksam machte<sup>1)</sup>; nach der Berechnung von Pohl<sup>2)</sup>.

Temperatur	Spannkraft	Differenz	Temperatur	Spannkraft	Differenz	Temperatur	Spannkraft	Differenz
98,0	707,17	2,57	99,0	733,19	2,63	100,0	760,00	2,73
98,1	709,74	2,58	99,1	735,84	2,65	100,1	762,73	2,73
98,2	712,32	2,58	99,2	738,49	2,65	100,2	765,46	2,74
98,3	714,90	2,59	99,3	741,15	2,66	100,3	768,20	2,75
98,4	717,46	2,60	99,4	743,82	2,67	100,4	771,95	2,76
98,5	720,09	2,60	99,5	746,50	2,68	100,5	773,71	2,77
98,6	722,69	2,62	99,6	749,18	2,69	100,6	776,48	2,77
98,7	725,31	2,62	99,7	751,87	2,70	100,7	779,25	2,78
98,8	727,93	2,63	99,8	754,57	2,71	100,8	782,03	2,79
98,9	730,56	2,63	99,9	757,28	2,72	100,9	784,82	2,80

Der Gebrauch dieser Tafel erhellt aus Folgendem. Man habe bei einem Thermometer den Siedepunkt bestimmt bei einem Barometerstande 740,12 mm und einer Temperatur des Barometers von 10,0° C. Der auf 0° reducirte Barometerstand ist 738,93 mm. Diesem Drucke war die Spannkraft der Dämpfe gleich. Nun gehört zu 738,49 die Temperatur 99,2 und zu der Differenz 738,93 — 738,49 = 0,44 die Temperaturdifferenz  $\frac{0,44}{2,65} = 0,16$  Zehntelgrade. Darnach ist die Temperatur des beobachteten Siedepunktes 99,216 Grade, und der Abstand vom Eispunkte bis zu dem beobachteten Siedepunkte muss in 99,216 gleiche Theile getheilt werden, wenn das Thermometer ein hunderttheiliges werden soll. Dass auch der Eispunkt sich durch Druck ändert, ist im Artikel Schmelzpunkt erwähnt, doch ist diese Aenderung ganz unbedeutend.

Thermometerscalen sind jetzt drei gebräuchlich. Die Meteorologen gebrauchen in Deutschland meist die sogenannte Réaumur'sche Scale, bei welcher der Eispunkt mit 0°, der Siedepunkt bei einem Drucke der Luft von 28 Pariser Zoll Quecksilberhöhe mit 80° bezeichnet wird. Sonst ist bei den Physikern und Chemikern in Deutschland und Frankreich so wie in fast allen wissenschaftlichen Werken die hunderttheilige Scale im Gebrauch, deren Grade man in Deutschland gewöhnlich als Grade Celsius oder Centigrade bezeichnet, während die Franzosen sie als *degrés centigrades* angeben. Bei dieser Scale wird der Eispunkt mit 0° und der Siedepunkt, wenn der Barometerstand 760 Millimeter beträgt, mit 100° bezeichnet und der Abstand beider in 100 gleiche Theile getheilt, deren man auch über den Siedepunkt und

<sup>1)</sup> Bull. de la classe phys. math. de l'académ. de St. Petersburg T. XIII, p. 41.

<sup>2)</sup> Wiener Ber. Bd. XXVI, S. 229.

unter den Nullpunkt trägt; die ersten werden von 100 fortgezählt, die letztern durch das Zeichen — unterschieden.

In England ist die Fahrenheit'sche Scale gebräuchlich, welche jetzt so bestimmt ist, dass der Abstand des Eispunktes vom Siedepunkte in 180 gleiche Theile getheilt wird, wobei man den Siedepunkt gewöhnlich bei einem Druck von 30 englischen Zollen Quecksilberhöhe bestimmt. Der Eispunkt wird mit 32 bezeichnet und von hier aufwärts und abwärts gezählt, wonach auf den Siedepunkt  $212^{\circ}$  kommt und  $0^{\circ}$  um  $32^{\circ}$  unter dem Eispunkte liegt.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, wie die Angaben der Thermometer ineinander verwandelt werden. Man sieht leicht,

$$\text{dass } n^{\circ} \text{ C.} = \frac{4}{5} n^{\circ} \text{ R.} = \left(\frac{9}{5} n^{\circ} + 32^{\circ}\right) \text{ F.}$$

$$\text{oder } n^{\circ} \text{ R.} = \frac{5}{4} n^{\circ} \text{ C.} = \left(\frac{9}{4} n^{\circ} + 32^{\circ}\right) \text{ F.}$$

$$\text{oder } n^{\circ} \text{ F.} = \frac{5}{9} (n - 32)^{\circ} \text{ C.} = \frac{4}{9} (n - 32)^{\circ} \text{ R.}$$

sind, wenn man von der verschiedenen Weise absieht, wie die Siedepunkte bestimmt sind, was für gewöhnlich genügt.

Für feinere Untersuchungen ist es aber nothwendig zu wissen wie der Siedepunkt bestimmt ist. So haben z. B. Magnus in Berlin wie Regnault in Paris die Ausdehnung der Luft bei der Erwärmung von  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  zu 0,3665 angegeben und auf den ersten Blick scheinen diese Zahlen bis in die 4te Decimalstelle hiernach richtig gestellt. Es hat aber Magnus die Temperatur  $100^{\circ}$  bei einem Drucke von 28 Pariser Zoll in Berlin genommen, während Regnault  $100^{\circ}$  als die Temperatur bezeichnet, welche die Wasserdämpfe bei einem Drucke von 760 Millimeter in Paris annehmen. Nun sind 28 Pariser Zoll = 757,958 Millimeter, und wegen der Verschiedenheit der Schwere in Paris und in Berlin übt eine Quecksilbersäule von 757,958 Millimeter Höhe in Berlin denselben Druck aus, welchen eine Quecksilbersäule von 758,245 Millimeter in Paris ausübt. Die Temperatur, für welche Magnus die Ausdehnung bestimmte, ist also nach dem Pariser Thermometer nach obiger Tafel  $99,935^{\circ}$ , und somit die Bestimmung der Ausdehnung der Luft von  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  des Pariser Thermometers gleich  $0,36674^{\circ}$ , womit Regnault's Bestimmung in der 4ten Decimalstelle nicht mehr zusammentrifft.

Man sieht an diesem, dass zur genauen Definition von  $100^{\circ} \text{ C.}$  etwa festgestellt werden könnte, dass dieses die Temperatur sein soll, welche die gesättigten Wasserdämpfe bei einem Drucke einer Quecksilbersäule von  $0^{\circ}$  und 760<sup>mm</sup> Höhe unter  $45^{\circ}$  Polhöhe in der Höhe des Meeres annehmen. Die Verschiedenheit der Schwere lässt man hier gewöhnlich ganz ausser Acht. Hat man an zwei Thermometern in Paris und in Berlin den Siedepunkt bei einem Drucke bestimmt, der an jedem dieser Orte 760 Millimeter Quecksilberhöhe beträgt, so ist die Temperatur des Berliner Siedepunktes um  $0,010^{\circ} \text{ C.}$  höher als der Pariser, eine Differenz welche nur in den seltensten Fällen in Betracht kommt. 28 Pariser Zoll sind 757,958 Millimeter und 30 englische Zoll sind 761,990 Millimeter. Damit und mit den obigen Bestimmungen sind  $80^{\circ} \text{ R.} = 99,925^{\circ} \text{ C.}$  und  $212^{\circ} \text{ F.} = 100,073^{\circ} \text{ C.}$ , wonach  $n^{\circ} \text{ R.} = 1,2491 \cdot n^{\circ} \text{ C.}$  und  $n^{\circ} \text{ F.} = 0,5596 (n - 32)^{\circ} \text{ C.}$  werden.

Genauen Temperaturbestimmungen tritt besonders hemmend eine an den Thermometern beobachtete Veränderlichkeit entgegen. Man beobachtet, dass an Thermometern der Eispunkt allmählich höher rückt, bis er nach längerer Zeit einen festen Stand einnimmt. Dies kann bis



zu einem Grad und mehr ansteigen, und rührt theils daher dass der äussere Luftdruck das Gefäss des luftleer gemachten Gefässes langsam zusammendrückt, theils daher dass das nach dem Anblasen des Gefässes ziemlich schnell abgekühlte Gefäss in einem Zustande der Spannung ist, welche allmählich eine Verkleinerung des Gefässes bewirkt; beide Theile der Erscheinung sind Folgen der elastischen Nachwirkung. Bei einer Erhitzung des Thermometers und darauf folgender Abkühlung tritt aufs Neue eine solche Spannung ein, der Eispunkt ist wieder herabgesunken, um so mehr je schneller die Abkühlung eingetreten ist, und steigt dann langsam wieder in die Höhe<sup>1)</sup>. Kopperhitzte deshalb seine Thermometer vor Bestimmung der Fundamentalpunkte in Oel, so stark dies anging, und liess sie darauf langsam erkalten, und wiederholte diese Operation mit jedem Thermometer mehr als 50 mal. Die so erhaltenen Instrumente zeigten niemals eine plötzliche Aenderung des Nullpunktes, wohl aber zeigten manche eine langsame nach einigen Monaten aufhörende Erhöhung desselben, welche im Maximum 0,2 betrug. Man hat geglaubt, dieser Erhöhung durch Offenlassen der Röhre oder durch in diese gebrachte Luft entgegenzutreten zu können. Die Erhöhung tritt aber auch bei solchen Instrumenten ein. Die eine Ursache der Erhöhung des Eispunktes fällt aber weg, wenn man diesen erst lange Zeit ein Jahr etwa nach der Füllung und Schliessung des Thermometers bestimmt.

Soll ein vorhandenes Thermometer zu genauen Untersuchungen gebraucht werden, so muss dasselbe auf seine Richtigkeit erst geprüft und wenn nothwendig corrigirt werden. Diese Untersuchung zerfällt in zwei Theile, in die Calibrirung der Röhre und in die Bestimmung der Fundamentalpunkte. Die letzte geschieht ganz wie bei der ursprünglichen Bestimmung. Zur Calibrirung der Röhren hat man ein Stück des Quecksilberfadens von dem übrigen Quecksilber abzutrennen. Diess geschieht dadurch dass man die Röhre an einer bestimmten Stelle vorsichtig erhitzt, worauf durch Neigen und etwa Aufstossen der Röhre der Faden sich an der erwärmten Stelle trennt. Um also einen Faden von bestimmter Länge abzutrennen, wird man die hierzu geeignete Stelle der Röhre erhitzen, etwa auch die Thermometerkugel erwärmen oder abkühlen, um die gewünschte Quecksilbersäule über die zu erhitzende Stelle hinauszuführen. Hällström's Methode der Calibrirung ist einfach und immer dort anwendbar, wo es auf die letzte Genauigkeit nicht ankommt. Er trennt einen Faden ab, welcher nahe 20° lang ist, stellt diesen mit dem einen Ende der Reihe nach auf 0°, 20°, 40°, 60° und 80° ein und beobachtet jedesmal die Unterschiede  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\varepsilon'''$  und  $\varepsilon''''$ , welche zwischen dem andern Ende und 20°, 40°, 60° etc. ist, dann hat er die Länge des Fadens in Gradwerth

$$x = 20 + \frac{1}{5} (\varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''' + \varepsilon''')$$

und daraus die Gradwerthe von 0 bis 20° gleich  $x - \varepsilon$ ; von 20° bis 40° gleich  $x - \varepsilon'$  etc., wobei nur vorausgesetzt ist, dass die Röhre nicht sehr ungleich und  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$  etc. kleine Grössen sind. Nimmt man hierzu noch einen Faden von nahe 15° Länge, und fängt mit diesem bei 0° in gleicher Weise an, so erhält man die Gradwerthe für 15°, 30°, 45° und kann, weil man daraus die Länge des Fadens kennt, in richtigen Graden nun auch den Gradwerth von 5 zu 5 Graden bestimmen, was in der

<sup>1)</sup> Egen in Pogg. Annal. Bd. XI, S. 347.

Regel genügen wird. Rudberg <sup>1)</sup> trennt zuerst einen Faden ab, welcher nahe die halbe Länge des Fundamentalabstandes hat und stellt diesen auf  $0^{\circ}$  und dann mit dem andern Ende auf  $100^{\circ}$  ein und setzt dann  $50^{\circ}$  in die Mitte der beiden Stände der andern Enden; dann nimmt er einen Faden, der nahe  $\frac{1}{3}$  des Abstandes vom Nullpunkt bis 100 beträgt, und stellt diesen zuerst mit dem einen Ende auf Null, wo das andere Ende auf  $n$  zeige; hierauf wird das erste Ende auf  $n$  gebracht, wobei das zweite Ende auf  $n'$  zeige; hierauf bringt man das andere Ende auf 100 und notirt den Stand des ersten Endes, welches auf  $n''$  stehe. Ist  $n'' - n' = \lambda$ , und  $x$  der Gradwerth des Fadens, so ist

$$2x + \lambda = 100 - x \text{ oder } 3x = 100 - \lambda;$$

es liegen also  $33\frac{1}{3}^{\circ}$  bei  $n + \frac{1}{3}\lambda$  und  $66\frac{2}{3}^{\circ}$  bei  $n' + \frac{2}{3}\lambda$ . Von  $50^{\circ}$  ausgehend erhält man noch die Stelle von  $16\frac{2}{3}^{\circ}$  und von  $83\frac{1}{3}^{\circ}$ , und hat also damit schon den Fundamentalabstand der Röhre in 6 Theile von gleichem Volum abgetheilt.

Eine Säule, welche möglichst genau  $\frac{5}{12}$  des Fundamentalabstandes zur Länge hat, giebt dann die 12tel und eine von  $\frac{11}{24}$ ,  $\frac{9}{24}$  oder  $\frac{7}{24}$  endlich noch die 24stel des Volums. Bei dieser Calibrirung wird die Thermometerröhre, auf welcher die Fundamentalpunkte bestimmt sind, auf eine fein eingetheilte Scale gelegt und darnach die Längen bestimmt. Durch Interpolation bestimmt man darauf die Lage der einzelnen Grade und trägt diese mit ihren Unterabtheilungen auf die Scale über <sup>2)</sup>.

Ein wesentlich anders construirtes Quecksilberthermometer ist das Ausflussthermometer. Dieses besteht aus einem Gefässe gewöhnlich aus einer etwas weitem Röhre gebildet, an welches eine kurze capillare Röhre angeschmolzen ist, welche man am Ende auszieht und umbiegt. Nachdem man diese Röhre gewogen hat, wird sie mit trockenem Quecksilber gefüllt und dieses in der Röhre ausgekocht. Man lässt dann den Apparat erkalten, indem man das umgebogene Ende der capillaren Röhre in ein Gefäss mit heissem Quecksilber eintaucht. Der äussere Luftdruck drückt dieses Quecksilber in den Apparat. Zuvörderst wird nun das Ganze, das Röhrende immer noch in dem Quecksilber, in schmelzendes Eis gebracht, um das Thermometer bei  $0^{\circ}$  mit Quecksilber zu füllen. Nachdem die Temperatur des Glases und des Quecksilbers auf  $0^{\circ}$  gekommen ist, wird das Thermometer aus dem Eis genommen, abgetrocknet und gewogen, wobei man das nun austretende Quecksilber in einem kleinen Schälchen auffängt und mit wiegt. Die Masse des Quecksilbers von  $0^{\circ}$ , welche den Apparat bei  $0^{\circ}$  füllt, sei  $m$ .

Hierauf bringt man den Apparat in die Dämpfe siedenden Wassers und sammelt das hierbei austretende Quecksilber, dessen Masse man durch Wiegen bestimmt; sie sei  $m_1$ . Aus dem zugleich beobachteten Barometerstande, welcher wegen der Temperatur des Barometers corrigirt wird, berechnet man mit obiger Tafel die Temperatur der Dämpfe; sie sei  $\theta_1^{\circ}$ .

Um nun mit diesem Instrumente eine Temperatur  $\theta_2^{\circ}$  zu bestimmen, bringt man dasselbe in diese und bestimmt entweder die Menge des

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXX, S. 567. — <sup>2)</sup> Die Methode, welche Bessel angegeben hat siehe in Pogg. Annal. Bd. VI, S. 278, und die Methode von Egen, welche sich von der Bessel'schen hauptsächlich durch die Berechnungsmethode unterscheidet in Pogg. Annal. Bd. XI, S. 529.

bei der Erwärmung von  $0^{\circ}$  bis zu  $\theta_2^{\circ}$  ausgetretenen Quecksilbers oder was gewöhnlich einfacher ist, die Menge des in dem Gefässe bei dieser Temperatur zurückgebliebenen Quecksilbers; diese sei  $m_2$ . Mit  $m, m_1, m_2$  und  $\theta_1$  lässt sich die Temperatur  $\theta_2$  bestimmen. Ist bei einem gewöhnlichen Thermometer  $v$  das Volum des Gefässes bis zu  $0^{\circ}$  bei der Temperatur  $0^{\circ}$  und  $v_1$  das Volum der Röhre zwischen zwei um  $1^{\circ}$  abstehenden Theilstrichen; ist  $K$  der Coefficient der cubischen Ausdehnung des Gefässes; sind  $\Delta_0$  und  $\Delta_1$  die Dichten des Quecksilbers bei den Temperaturen  $0^{\circ}$  und  $\theta_1^{\circ}$ , und ebenso  $\Delta_2$  bei der Temperatur  $\theta_2$ , so sind die Massen des Quecksilbers in dem Thermometer

$$v \Delta_0 = (v + \theta_1 v_1) (1 + K \theta_1) \Delta_1 = (v + \theta_2 v_1) (1 + K \theta_2) \Delta_2.$$

Daraus erhält man

$$\frac{\Delta_0}{\Delta_1 (1 + K \theta_1)} - 1 = \theta_1 \frac{v_1}{v} \text{ und } \frac{\Delta_0}{\Delta_2 (1 + K \theta_2)} - 1 = \theta_2 \frac{v_1}{v}$$

und durch Division beider Gleichungen

$$\theta_2 = \theta_1 \cdot \frac{\frac{\Delta_0}{\Delta_2 (1 + K \theta_2)} - 1}{\frac{\Delta_0}{\Delta_1 (1 + K \theta_1)} - 1}$$

Mit Hilfe des Ausflussthermometers hat man nun bestimmt

$$v \Delta_0 = m; v (1 + K \theta_1) \Delta_1 = m - m_1 \text{ und } v (1 + K \theta_2) \Delta_2 = m_2$$

und damit wird nach obigem Ausdrücke

$$\theta_2 = \theta_1 \frac{\frac{\frac{m}{m_2} - 1}{\frac{m}{m} - 1}}{\frac{m - m_1}{m} - 1} = \theta_1 \frac{\frac{m - m_2}{m_2}}{\frac{m - m_1}{m}}$$

Setzt man nun das für dieses Instrument ein für allemal zu bestimmende

$$\theta_1 \cdot \frac{m - m_1}{m_1} = A, \text{ so wird}$$

$$\theta_2 = A \cdot \frac{m - m_2}{m_2},$$

so dass also, wenn man  $A$  bestimmt hat, und Gewicht des Glases bekannt ist, jedesmal nur durch eine Wiegung  $m_2$  zu bestimmen ist. Bei einem Versuche von Magnus war  $m = 84,469$  Grm. —  $0,126$  Grm. =  $84,343$  Grm. Bei  $100^{\circ}$  flossen von diesem Quecksilber aus  $1,3213$  Grm. Damit wird für dieses Thermometer  $A = 6510,4$  und z. B. für  $m_2 = 83,229 - 0,126 = 83,103$ :  $\theta_2 = 332,18^{\circ}$ . Das hier bei  $m$  und  $m_2$  abgezogene  $0,126$  Grm. war das Gewicht des in dem Halse befindlichen Quecksilbers, von dem als aus dem Gefässe hervorragend angenommen wurde, seine Temperatur bleibe unverändert.

Man sieht aus dem Obigen zugleich, dass diese Bestimmung nur dann ganz richtig ist, wenn der Ausdehnungscoefficient für beide Gläser derselbe ist, aber auch dass strenge genommen zwei gewöhnliche Thermometer nur dann übereinstimmenden Gang haben können, wenn für sie die Werthe von  $K$  gleich gross sind. Doch ist die Differenz, die hieraus entspringt, nur äusserst unbedeutend.

In früherer Zeit wurden vielfältig Weingeistthermometer gebraucht, welche dieselbe Einrichtung hatten wie die jetzt gebräuchlichen Quecksilberthermometer, nur wurden sie statt mit Quecksilber mit gefärbtem



Weingeist gefüllt. Jetzt werden diese nur da noch gebraucht, wo das Quecksilber gefrieren würde also bei der Bestimmung sehr niedriger Temperaturen. Für die Temperaturen, welche mit dem Quecksilberthermometer bestimmbar sind, gebraucht man sie nicht mehr, weil ein in gleiche Volumen der Röhre getheiltes Weingeistthermometer einen ganz anderen Gang hat als ein Quecksilberthermometer, also die Temperatur ganz anders angiebt, wenn es auch bei zwei Temperaturen mit dem letzten übereinstimmt. Für die Bestimmung sehr niedriger Temperaturen füllt man das Thermometer mit absolutem Alkohol, bestimmt wie beim Quecksilberthermometer den Eispunkt und einen zweiten möglichst tiefliegenden Punkt, indem man ein richtiges Quecksilberthermometer und das zu graduirende Weingeistthermometer in eine Kältemischung bringt. Die Weingeistthermometer stimmen aber meist sehr wenig unter sich überein. So fand Parry bei seinem Aufenthalte auf Melville einmal bei 10 Weingeistthermometern, welche an demselben Gerüste aufgehängt waren, zugleich die Temperaturen  $-48,89^{\circ}$ ;  $-48,89^{\circ}$ ;  $-44,99^{\circ}$ ;  $-44,99^{\circ}$ ;  $-46,66^{\circ}$ ;  $-39,99^{\circ}$ ;  $-39,99^{\circ}$ ;  $-42,21^{\circ}$ ;  $-42,21^{\circ}$ ;  $-43,32^{\circ}$  G. Die fünf ersten Thermometer enthielten ungefärbten, die anderen gefärbten Weingeist. Danach sind also alle Bestimmungen sehr tiefer Temperaturgrade sehr unsicher. Pouillet hat zwei Thermometer mit Weingeist von  $36^{\circ}$  B. und von  $40^{\circ}$  B. gefüllt und deren Gang mit dem Luftthermometer zwischen  $0^{\circ}$  und  $-80^{\circ}$  übereinstimmend gefunden. Er schlägt vor, zur Graduierung den Schmelzpunkt des Eises und den Schmelzpunkt des Gemenges von Aether und Kohlensäure zu nehmen, welcher bei  $-78,8^{\circ}$  C. liegt.

Auch Schwefelkohlenstoff hat man zur Füllung von Thermometern, die zur Messung sehr niedriger Temperaturen bestimmt sind, angewandt. Pleischl färbt dazu den Schwefelkohlenstoff mit etwas Jod und nennt das Instrument Kryometer; er behauptet, es stimme mit dem Quecksilberthermometer überein, während nach den Beobachtungen von Anderen die Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs weit eher mit der Ausdehnung des Weingeistes übereinstimmt<sup>2)</sup>.

Als eigentliches Normalthermometer wird jetzt das Luftthermometer gebraucht, welches aber für den täglichen Gebrauch zu umständliche Rechnungen erfordert, und manche auch zu vielen Zwecken zu voluminös und zu wenig beweglich sind, weshalb sie hauptsächlich gebraucht werden, um die Angaben anderer Thermometer vergleichbar zu machen. Mit Uebergang älterer Vorschläge erwähnen wir das von Gay-Lussac vorgeschlagene Luftthermometer<sup>3)</sup>. Es besteht aus einer wohl calibrirten Röhre mit unten angeblasener Kugel; die Röhre soll wenigstens halb soviel als die Kugel fassen. Vor dem Gebrauch wird die Röhre vollkommen ausgetrocknet, was auf die bekannte Weise durch wiederholtes Auspumpen der Luft und wieder Einlassen durch eine Chlorcalciumröhre erreicht wird. Man bringt nun in den Stiel des Thermometers eine etwa 20 Millimeter lange Quecksilbersäule, welche als Index dient. Diesen Zeiger bringt man mit Hilfe eines doppelt zusammengedrehten Klavierdrahtes von Eisen auf den dazu ausersehenen Punkt der Theilung des Rohres. Um nun z. B. die Temperatur zu erfahren, welche das Verdampfen von flüssiger

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 144. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 115.

<sup>3)</sup> Annal. de chim. et phys. [2.] T. LI, p. 435. — Pogg. Annal. VII, 581.

schwefeliger Säure hervorbringt, welche die Kugel umgiebt, verfährt man in folgender Weise. Nachdem das Thermometer senkrecht gestellt und der Zeiger nach oben gebracht ist, benetzt man die Kugel mit schwefliger Säure. So wie die Temperatur sinkt, rückt der Zeiger abwärts, und wenn er stille steht führt man ihn mittelst des Eisendrahtes so weit abwärts, als er ohne in die Kugel zu treten gebracht werden kann, damit soviel möglich alle vom Zeiger abgeschlossene Luft einerlei Temperatur habe. Man giebt der Röhre einige Stösse, um den Zeiger definitiv festzustellen, und liest dann den Theilpunkt ab, auf welchem das untere Ende des Zeigers steht. Man bringt nun, nachdem das Instrument langsam die Temperatur der Umgebung angenommen hat, dasselbe in Wasser von bekannter Temperatur bis zum Zeiger, giebt der Röhre abermals einige Stösse und liest nun wieder am untern Ende des Zeigers ab. Ist z. B. der Zeiger bei dem niedersten Stande auf 208 und in Wasser von der Temperatur  $13^{\circ}$  auf 274,8 gestanden, so giebt folgende Rechnung die Temperatur. Ein Luftvolum von 274 bei  $0^{\circ}$  nimmt bei  $13^{\circ}$  das Volum  $274 + 13 = 287$  ein. Damit erhält man die Temperatur für den obigen Versuch von  $-274^{\circ}$  an gezählt, aus der Proportion

$$274,8 : 287 = 208 : x; x = 217,2^{\circ}$$

oder vom Nullpunkt an  $217,2 - 274 = -56,8^{\circ} \text{ C.}$

Man sieht aus dieser Rechnung, dass Gay-Lussac voraussetzt, dass die Graduierung das Volum der Kugel und Röhre bis zu dem betrachteten Theilstriche angiebt, und dass der Barometerstand sich während der Beobachtung nicht ändert. Endlich ist die Ausdehnung des Glases vernachlässigt, und dann schliesst, wie namentlich Magnus auf das bestimmteste zeigte, ein solcher Quecksilberfaden die Luft nicht gehörig ab. Diesem Uebelstande kann man wohl durch einen Schwefelsäurefaden, mit dem man das Quecksilber ersetzt, abhelfen.

Einer eingehenden Untersuchung hat Regnault die Luftthermometer unterworfen<sup>1)</sup>. Man kann Luftthermometer nach zwei Principien einrichten, indem man erstlich die Ausdehnung misst, welche die Luft unter ganz oder nahe constantem Drucke erleidet, oder indem man das Volum der Luft nahe constant lässt und die Aenderung der Expansivkraft dieser Luft misst, welche durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen wird.

Für die erste Art von Thermometern, zu welchen das obige von Gay-Lussac gehört, kann man ein Gefäss *A* nehmen, welches man der zu messenden Temperatur aussetzt, und dieses durch eine capillare Röhre *B* mit einer calibrirten Röhre *C* in Verbindung setzen, welche durch die Röhre *B* hinreichend weit von der erhitzten Stelle entfernt nahe die Temperatur der Umgebung hat. Bei dem Versuche hat nun die Luft in dem Gefässe *A* die gesuchte Temperatur  $\theta$ , die Luft in der calibrirten Röhre die bekannte Temperatur  $\theta'$  und beide Luftmengen stehen unter dem gleichen, beliebig zu regulirenden Drucke, welcher der der äusseren Luft sein kann.

Ist  $k$  der Coefficient der cubischen Ausdehnung des Gefässes *A* für jeden Temperaturgrad;  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient der in demselben befindlichen Luft, ist  $V$  das Volumen des Gefässes bei der Temperatur  $0^{\circ}$ ; ist endlich  $\Delta$  die Dichte der Luft bei  $0^{\circ}$  und 760 Millimeter

<sup>1)</sup> Mém. de l'Acad. des sciences de l'institut de France, T. XXI, p. 168.

Druck, so ist, wenn  $H$  Millimeter den Druck angiebt, unter welchem bei obigem Versuche die Luft steht, die Masse der in dem Gefässe enthaltenen Luft

$$\left( V \frac{1+k\theta}{1+\alpha\theta} + v \cdot \frac{1}{1+\alpha\theta'} \right) \Delta \cdot \frac{H}{760}.$$

$v$  ist hierbei das Volum, das in der calibrirten Röhre von der Luft eingenommen wird. Wird derselbe Versuch wiederholt, indem man das Gefäss  $A$  in schmelzendes Eis eintaucht, so hat man

$$\left( V + v' \cdot \frac{1}{1+\alpha\theta'} \right) \Delta \cdot \frac{H'}{760}$$

wenn  $v'$  das hierbei in der calibrirten Röhre von der Luft eingenommene Volum ist und  $H'$  der Druck ist, unter welchem bei diesem Versuche die Luft steht. Beide Ausdrücke gelten für dieselbe Luftmasse und müssen also gleich sein; aus dieser Gleichung hat man  $\theta$  zu bestimmen. Man erhält

$$\theta = \frac{\frac{v - v' \frac{H'}{H}}{V(1 + \alpha\theta')} + 1 - \frac{H'}{H}}{\left( \frac{H'}{H} - \frac{v - v' \frac{H'}{H}}{V(1 + \alpha\theta')} \right) \alpha - k}$$

In dieser Weise hat Pouillet das Luftthermometer (Luftpyrometer) angewendet. Für niedrigere Temperaturen war das Gefäss  $A$  und die Verbindungsröhre  $B$  von Glas, für höhere dagegen von Platin und das erste geschützt gegen äusseren Druck durch eine dasselbe umschliessende Muffel<sup>1)</sup>. Mit diesem Apparate hat Pouillet unter anderm die Temperaturen des verschieden hellen Glühens bestimmt. Regnault macht aber aufmerksam darauf, dass bei dieser Methode der Beobachtung bei hohen Temperaturen die grössere Masse Luft in der Röhre  $C$  sei, und daher ein Zuwachs der Temperatur nur eine kleine Aenderung in  $v$  gebe, weshalb diese Methode für hohe Temperaturen nur wenig empfindlich ist.

Zu den Luftthermometern bei denen der Druck der Luft nahe derselbe, gehören auch die Luftausflussthermometer, deren sich zuerst Rudberg später Regnault zur Bestimmung der Ausdehnung der Luft bedient haben, und das Mitscherlich zur Bestimmung höherer Temperaturen eingerichtet hat<sup>2)</sup>. Der Letzte nimmt ein Glasrohr von 1 Fuss Länge und  $\frac{7}{8}$  Zoll Durchmesser und so dickem Glase, dass es 75 Grm. wiegt. In dieses Rohr gehen ungefähr 1500 Grm. Quecksilber. An beiden Enden des Rohrs schmilzt man zwei weite Thermometerröhren  $A$  und  $B$  an, von gleicher Länge, die ungefähr 8 Zoll beträgt. In ein solches Rohr gehen 2 Grm. Quecksilber, so dass sich der Inhalt des engen Rohrs zu dem weiten wie 1:750 verhält. Die Enden der Thermometerröhren zieht man aus. Das Rohr theilt man dann in zwei gleiche Theile und bezeichnet die Mitte mit einem durch Flusssäure eingätzten Strich, welcher rund um das Rohr läuft. Diese Eintheilung in zwei Hälften geschieht mit Quecksilber, wenn man

<sup>1)</sup> Pouillet, traité de physique expérimentale. — Auch Pogg. Annal. Bd. XXXIX, S. 571. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXIX, S. 208.



so viel mit einer Handluftpumpe in die Röhre hineinzieht, bis etwas mehr als die Hälfte des Rohrs damit gefüllt ist; man kann dann dadurch dass man das Rohr umkehrt, allmählich soviel Quecksilber auslaufen lassen, bis die Oberfläche des Quecksilbers, wenn man das Rohr umkehrt, genau auf demselben Punkt steht. Um das Rohr bequem in den Apparat legen zu können, dessen Temperatur bestimmt werden soll, biegt man das eine enge Rohr *B* so um, dass es dem weiten Rohre parallel neben diesem steht. Man füllt nun das Thermometer mit trockener Luft, indem man das Ende von *B* mit einer Röhre mit Chlorcalcium und das Ende von *A* mit einer Luftpumpe verbindet und eine Zeitlang ganz langsam trockene Luft einzieht. Das Ende von *B* schmilzt man darauf, während es noch mit der Chlorcalciumröhre verbunden ist, mit dem Löthrohre zu. Das Rohr ist nun zum Gebrauch fertig. Es wird an den Ort gebracht, dessen Temperatur man bestimmen will, und wenn es diese Temperatur angenommen hat, schmilzt man auch das Ende von *A* zu und bestimmt sogleich den Barometerstand. Nach dem Erkalten des Thermometers bricht man die Spitze von *A* unter Quecksilber ab, hängt das Rohr vertical und senkt es nun so tief in Quecksilber ein, dass dieses in dem Rohre bis zu dem eingezätzten Striche aufsteigt. Wenn alles dieselbe Temperatur angenommen hat, so misst man die Höhe der Quecksilberkuppe in dem Rohre über dem äusseren Quecksilberspiegel. Zu diesem Einsenken und Höhemessen hat Mitscherlich einen eigenen Apparat construirt, der am angegebenen Orte beschrieben ist. Bei dem Ablesen der Höhe des Quecksilbers liest man zugleich den Barometerstand und die Temperatur des Quecksilbers ab. Man erhält nun leicht für die Masse, welche in dem Rohre ist, die beiden Ausdrücke

$$V \frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta} \cdot \Delta \frac{H}{760} = \frac{V}{2} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\theta'} \cdot \Delta \cdot \frac{H' - h}{760}$$

wo  $\theta$  die gesuchte Temperatur ist,  $\theta'$  die Temperatur des Quecksilbers,  $H$ ,  $H'$  die auf Null Grad reducirten Barometerstände bei dem Zerschmelzen und bei der Messung der Quecksilberhöhe, welche letzte  $h$  ist,  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient der Luft und  $k$  der des Glases ist. Aus dieser Gleichung findet man

$$\theta = \frac{1 - \frac{1}{2(1 + \alpha\theta')} \frac{H' - h}{H}}{\frac{1}{2(1 + \alpha\theta')} \cdot \frac{H' - h}{H} \cdot \alpha - k}$$

für die gesuchte Temperatur. Die Ausdehnung des Glases muss für jede Glassorte bestimmt werden. Mitscherlich nimmt zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  als Werth von  $k$  0,00002548; zwischen 0 und  $300^\circ$ , 0,000030325 und zwischen  $0^\circ$  und  $600^\circ$  den Werth 0,00003479.

Nach dem Versuche wird auch die Spitze von *B* abgebrochen, worauf man das Quecksilber auslaufen lässt und die Röhre zu neuem Gebrauche mit Salpetersäure reinigt.

Unterlässt man die Theilung des Volums in zwei Hälften, welche allerdings sehr zur Vereinfachung der Operation beiträgt, so kann man die eine angeschmolzene Röhre *B* weglassen, wiewohl diese zur Austrocknung der Luft bequem ist, und dann neben den oben bestimmten Grössen auch noch die Masse des eingedrungenen Quecksilbers durch

Wägen bestimmen  $= m'$  und ebenso die Masse des Quecksilbers, welche das ganze Rohr erfüllt  $= m$ ; dann findet man

$$\theta = \frac{1 - \frac{m - m'}{m} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\theta'} \cdot \frac{H' - h}{H}}{\frac{m - m'}{m} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\theta'} \cdot \frac{H' - h}{H} \cdot \alpha - k}$$

Dies ist das von Rudberg angewendete Verfahren, wobei dieser statt des Rohrs einen Ballon nahm.

Das zweite Princip zur Bestimmung der Temperatur mittelst des Luftthermometers sagt, man lasse der Luft während der Erhitzung soviel möglich dasselbe Volum und messe die hierbei eintretende Elasticitätserhöhung. Die hierbei zu verwendenden Apparate bestehen in einem hinreichend grossen Ballon oder Rohr, welches die zu erhitzende Luft enthält. Dieses Gefäss steht durch eine capillare Röhre mit einem Manometer in Verbindung, in welchem die durch Quecksilber abgeschlossene Luft immer abgesehen von der Ausdehnung des Glases auf dasselbe Volum gebracht wird; in einer zweiten Röhre des Manometers wird dann der Druck der so abgesperrten Luft gemessen. Dass man auch hier für gehörig ausgetrocknete Luft sorgen muss, versteht sich von selbst. In dieser Weise waren die hierhergehörigen Luftthermometer von Magnus und von Regnault eingerichtet. Regnault hat dabei gezeigt, dass die Angaben der Thermometer unabhängig sind von der Dichte, welche die Luft anfänglich hatte, dass Thermometer gefüllt mit atmosphärischer Luft Wasserstoff oder Kohlensäure dieselben Temperaturen geben, wenn man nur für jedes dieser Gase den ihm zukommenden Ausdehnungscoefficienten bei der Berechnung anwendet, was aber bei schwefeliger Säure nicht der Fall war.

- Eine Vergleichung der Angaben des Luftthermometers und des Quecksilberthermometers haben früher Dulong und Petit angestellt<sup>1)</sup>, sie wurde wiederholt in neuerer Zeit von Magnus<sup>2)</sup> und von Regnault<sup>3)</sup>. Die beiden letzten Beobachter verglichen die Temperaturen, welche nach dem zuletzt angegebenen Principe construirte Luftthermometer angaben, mit den Angaben von Quecksilberausflussthermometern, welche in denselben Raum gebracht wurden. Während hierbei Magnus Resultate erhielt, welche mit den älteren von Dulong und Petit in merkwürdiger Weise übereinstimmen, hat dagegen Regnault sehr abweichende erhalten, was er den verschiedenen Glassorten zuschreibt, welche er gebrauchte, während Magnus diese Abweichung dem Umstande zuschreibt, dass bei den Versuchen von Regnault die Quecksilberthermometer sich etwas langsamer erwärmten als die Luftthermometer, und da eine constante Temperatur nicht erhalten wurde, sondern nur ein Maximum beobachtet wurde, dieses bei den Luftthermometern höher war als bei den Quecksilberthermometern. Die Resultate der Vergleichen, wie sie Dulong und Petit und wie sie Magnus fanden, sind folgende:

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et phys. [2.] T. II, p. 250. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LVII, S. 177. — <sup>3)</sup> Mém. de l'Académie des sciences de l'Institut de France, T. XXI, p. 191.

Angaben des Quecksilberthermometers.	Angaben des Luftthermometers	
	nach Dulong und Petit	nach Magnus.
— 36° C.	— 36 °C.	— °C.
0	0	0
100	100	100
150	148,70	148,74
200	197,05	197,49
250	244,17	245,39
300	291,77	294,51
330	—	320,92
360	350,00	—

Die Angaben der Luftthermometer sind hierbei mit Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases berechnet.

Die Ausdehnung der festen Körper namentlich der Metalle hat man vielfältig zur Bestimmung der Temperaturen angewendet, und darauf die Construction der Metallthermometer gegründet. Die Ausdehnung eines einzigen Körpers wird beobachtet bei der von Grassmann vorgeschlagenen Uhr, welche etwa mit einem nicht compensirten Pendel mit einer Zinkstange versehen werden soll, und durch den Unterschied ihres Gangs und des Gangs einer gut compensirten Uhr die mittlere Temperatur eines Zeitraumes angeben soll. Noch besser werde der Zweck erreicht durch ein Pendel mit einer entgegengesetzten Compensation, Zinkstäbe nach unten strebend und Eisenstäbe nach oben strebend. Eine ähnliche Idee hat Brewster ausgesprochen. Ausgeführt wurden Chronometer von Jürgensen in Kopenhagen zu diesem Zwecke, bei denen der Balancier aus Messing und Platin bestand, das letzte aussen. Eine Aenderung von 1° in der mittleren Temperatur brachte hierbei einen Gangunterschied der Uhr von 32 Secunden im Tage hervor.

Die meisten der gebrauchten Metallthermometer beruhen darauf, dass eine dünne Platte, welche aus zwei zusammengelötheten verschiedenen Metallen so zusammengesetzt ist dass das eine Metall die eine äussere Seite dieser Platte das andere Metall die andere Seite bildet, sich beim Erwärmen biegt, weil das eine Metall sich stärker ausdehnt als das andere. Diese Biegung wird dann durch einen Zeiger meist in vergrössertem Maassstabe angegeben. Die Metallthermometer von den Uhrmachern Ahrend, Jürgensen, und Holzmann haben die Form einer Taschenuhr, auf deren Zifferblatte die Thermometergrade sind, welche durch den Uhrzeiger angegeben werden. Im Innern des Gehäuses ist am Boden oder der Seite ein Bügel aus zusammengelötheten Blechen von Stahl und Messing unverrückbar befestigt; bei der Erwärmung entfernen sich die beiden Enden des Bügels von einander und das freie Ende bewegt ein gezahntes Kreissegment, welches seinerseits ein Getriebe bewegt, auf dessen Axe der Zeiger sitzt. Auch Zeiger für die höchste und niederste Temperatur, welche der Uhrzeiger in einem bestimmten Zeitraum anzeigt, hat man dabei angebracht. Dass die Grade nach Vergleichung mit einem guten Quecksilberthermometer aufgetragen werden müssen, versteht sich von selbst. Mannigfach benutzt worden ist das Metallthermometer von Breguet. Es besteht aus einer sehr dünnen Lamelle, welche aus einem Plättchen aus Platin und Silber durch Gold zusammengelöthet bis zur Dicke von 0,02 Millimeter ausgewalzt wird. Dieser Streifen wird schraubenförmig zu einem Cylin-



der von 1,5 Linien Durchmesser und 2 bis 4 Zoll Länge zusammen- gewickelt, sein oberes Ende befestigt, und an dem unteren ein feiner Zeiger angebracht, welcher horizontal über einer in Grade getheilten Kreisscheibe schwebt. Die geringe Masse der thermometrischen Sub- stanz macht dieses Instrument sehr empfindlich.

In der Technik bestimmt man sehr häufig hohe Temperaturen bei- läufig durch die Farbe des Glühens. Pouillet hat mittelst seines Luft- pyrometers diese Temperaturen bestimmt; er giebt

für anfangendes Roth . .	525 °C.	dunkles Orange . . . . .	1100 °C.
dunkles Roth . . . . .	700	helles Orange . . . . .	1200
anfangendes Kirschroth .	800	Weiss . . . . .	1300
Kirschroth . . . . .	900	helles Weiss . . . . .	1400
helles Kirschroth . . . .	1000	blendend Weiss .	1500—1600

Zur Bestimmung hoher Temperaturen hat man das Verfahren benutzt, ein in dieser Temperatur nicht schmelzbares Metall in diese zu bringen und dasselbe dann in ein Gefäß mit Wasser zu bringen und die Temperaturerhöhung dieses Wassers zu messen. Ist  $m$  die Masse des gebrauchten Körpers,  $c$  seine specifische Wärme,  $\theta$  seine Tempera- tur,  $M$  die Masse des Wassers und  $\theta_0$  und  $\theta_1$  seine anfängliche und die höchste Temperatur, welche das Wasser durch Einführen des ersten Körpers erreicht, so ist

$$mc(\theta - \theta_1) = M(\theta_1 - \theta_0)$$

woraus

$$\theta = \frac{M}{mc}(\theta_1 - \theta_0) + \theta_1.$$

Dieses schon von Guyton Morveau vorgeschlagene Verfahren hat Clement Desormes unter Anwendung von Eisen, Pouillet und später Wilson unter Anwendung von Platin gebraucht, wozu Pouillet die specifische Wärme des Platins für höhere Temperaturen bestimmte.

Durch dieses Verfahren bestimmten die Gebrüder Appolt<sup>1)</sup> die Schmelzpunkte einer Reihe von Legirungen aus Zinn und Kupfer, aus welchen sie sodann Kügelchen formen, welche in die auf einer Eisen- platte angebrachten Vertiefungen gelegt werden. Diese Eisenplatte wird hierauf in den Raum gebracht, dessen Temperatur gemessen werden soll. Die Temperatur des Raumes liegt dann zwischen den Schmelzpunkten der nicht geschmolzenen und denen der geschmolzenen Legirungen. Dasselbe hat schon früher Prinsep vorgeschlagen.

Instrumente zur Bestimmung hoher Temperaturen, bei welchen das gewöhnliche Thermometer wegen des Weichwerdens des Glases nicht mehr

Fig. 54.



gebraucht werden können, nennt man Pyrometer, wovon ein eigener Artikel handelt (s. Bd. VI, S. 713), dem wir hier noch folgendes nachtragen. Regnault<sup>2)</sup> hat ein Pyrometer vor- geschlagen, das zu manchen Zwecken brauchbar ist. Er nimmt eine Flasche (Fig. 54) aus Gusseisen, Schmiedeeisen, Platin oder Porcellan von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Liter Fassungsraum, deren Hals entweder durch eine aufgeschliffene Platte mit enger Oeffnung oder durch eine aufliegende Kugel (ein Kugelventil) geschlossen ist. Nachdem 15 bis 20 Gramm Quecksilber in die Flasche gebracht sind, wird diese in den Ofen gebracht dessen Temperatur gemessen werden soll. Das Quecksilber bildet Dämpfe,

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. 1856. S. 439, oder Dingl. polyt. Journ. CXXXIX, S. 895.

<sup>2)</sup> Mém. de l'académie des sciences, T. XXI, p. 267).

welche die Luft austreiben und selbst austreten. Hat die Flasche die Temperatur des Ofens angenommen, so zieht man die aufgeschliffene Platte soweit herüber, dass die Oeffnung geschlossen ist, und nimmt die Flasche aus dem Ofen. Nach dem Erkalten wägt man das Quecksilber, das in ihr zurück geblieben ist.

Ist  $V$  das innere Volumen der Flasche bei  $0^\circ$  in Cubikcentimetern, das man durch Füllung mit Wasser bestimmte,  $K$  der Coëfficient der cubischen Ausdehnung der Flasche;  $H$  der Barometerstand zur Zeit in der man die Flasche aus dem Ofen zieht;  $h$  die Differenz des Drucks im Ofen und ausserhalb welche man meist vernachlässigen kann;  $H_0$  die auf  $0^\circ$  reducirte Differenz  $H - h$  in Millimetern;  $\delta$  die Dichte des Quecksilberdampfes, von welcher man annimmt dass sie bei der hohen Temperatur gegen die Dichte der atmosphärischen Luft bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur constant sei;  $p$  die Masse des zurückgebliebenen Quecksilbers und endlich  $\theta$  die Temperatur des Ofens, so ist die Masse des Quecksilberdampfes welcher bei  $B$  die Flasche erfüllt:

$$p = V \frac{1 + K \theta}{1 + \alpha \theta} \cdot 0,0012932 \delta \frac{H_0}{760},$$

woraus folgt:

$$\frac{1 + K \theta}{1 + \alpha \theta} = M \frac{p}{H_0} \text{ mit } M = \frac{760}{V \cdot 0,0012932 \delta},$$

was für dieselbe Flasche constant ist. Hieraus wird

$$\theta = \frac{1 - M \frac{p}{H_0}}{M \alpha \frac{p}{H_0} - K}.$$

$\alpha$  ist dabei der Ausdehnungscoëfficient der Luft  $= 0,00267$ ;  $\delta$  ist gleich 6,976.

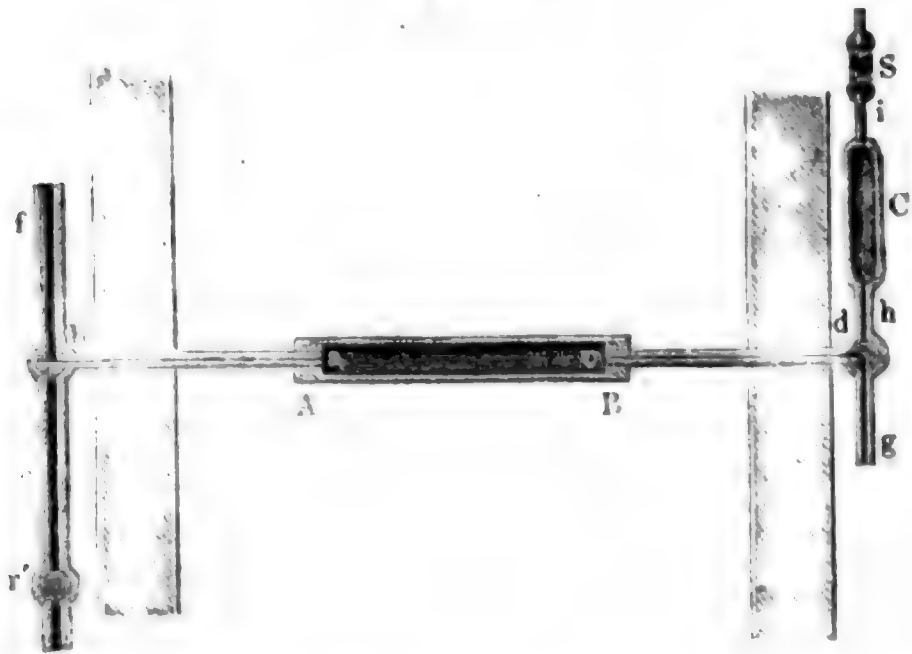
Ein später von Regnault <sup>1)</sup> angegebener Apparat kann an dem Orte, dessen Temperatur gemessen werden soll, bleiben, und dabei zu jeder Zeit zum Messen der Temperatur gebraucht werden. Er besteht in einer schmiedeisernen Röhre  $AB$  (s. f. S. Fig. 55), deren Länge von der Grösse des Raumes abhängt, dessen Temperatur gemessen werden soll; die lichte Weite derselben ist 2 bis 5 Centimeter, um so grösser je kürzer die Röhren. An beiden Enden der Röhre ist sie durch aufgelöthete festgeschraubte schmiedeiserne Scheiben geschlossen, und von diesen gehen schmiedeiserne Capillarröhren  $ab$  und  $cd$  bis durch die Ofenwände fort. Diese Röhren erhält man durch Ausziehen von weichem Eisen, in welches man Löcher von 3 bis 4 Millimeter gebohrt hat. Beide Capillarröhren münden ausserhalb des Ofens in Dreiweghahnen  $b$  und  $d'$ .

Mit Hülfe des Hahns  $b$  kann man die weite Röhre  $AB$  der Reihe nach mit den Rohrleitungen  $e$  und  $f$  in Verbindung setzen; durch  $d'$  mit  $g$  und  $h$ . Die Leitung  $h$  ist an ein Kupferrohr angeschweisst, welches mit Kupferoxyd angefüllt ist. Will man die Temperatur des

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIII, p. 89.

Ofens bestimmen, so stellt man durch die Hähne *b* und *d* die Verbindung *fABg* her, und lässt durch *f* vollkommen trockenes und reines Wasserstoffgas einströmen. Die Luft wird durch *g* ausgetrieben,

Fig. 55.



und etwa in der Röhre befindliches Oxyd wird reducirt. Darauf dreht man den Hahn *b* so, dass die Verbindung *eABg* hergestellt wird. Durch *e* kann trockene Luft mit einer beliebig zu regulirenden Geschwindigkeit zugeführt werden. Dazu dient ein höher stehendes Wassergefäß, von welchem eine Röhre das Wasser in ein tiefer stehendes Gefäß leitet, aus welchem die durch das eintretende Wasser vertriebene Luft durch eine Trocknungsröhre austritt; ein Hahn *r'* am Ende dieser Trocknungsröhre erlaubt den Apparat nach Belieben in Gang zu setzen.

Ist die Röhre *AB* mit Wasserstoffgas erfüllt, dessen Druck der der Luft  $H_0$  ist, so wird das mit Kupferoxyd gefüllte Rohr *C* durch eine intensive Gasflamme rothglühend gemacht, und durch die Röhre *i* mit dem Uförmig gebogenen Rohre *S* verbunden, welches eine abgewogene Menge mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Nun bringt man durch den Hahn *d* die Verbindung *eABh* hervor, öffnet vorsichtig den Hahn *r'*; nun tritt trockene Luft in die Röhre *AB*, treibt den Wasserstoff zum Theil aus der Röhre *AB* aus, verbrennt ihn zum Theil; das nicht verbrannte Wasserstoffgas verbrennt vollends in der Kupferröhre, und aller Wasserdampf wird in der Uförmigen Röhre *S* gesammelt. Den Luftstrom lässt man dabei so lange durchgehen, bis das Kupfer in der Röhre wieder oxydirt ist. Die Zunahme des Gewichtes der Uförmigen Röhre wird bestimmt. Es seien nun  $V$  das Volumen des Apparates bei  $0^\circ$  in Cubikcentimetern,  $\delta$  die Dichte des Wasserstoffgases gegen atmosphärische Luft,  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffgases,  $K$  der Coefficient der cubischen Ausdehnung der Röhre *AB*,  $p$  die Masse des in der Röhre *S* gesammelten Wasserdampfes in Grammen; dann ist

$$\frac{1}{9} p = V \left( \frac{1 + K\theta}{1 + \alpha\theta} \right) \delta \cdot 0,0012932 \frac{H}{760},$$

wo  $\theta$  die Temperatur des Ofens ist.

Bei einem Vorversuche bestimmt man die Menge des Wasserstoff-



gases, welches bei 0° den Apparat füllt, indem man diesen in schmelzendes Eis bringt und wie oben verfährt. Hierbei hat man

$$\frac{1}{9} p' = V \delta \cdot 0,0012932 \frac{H'}{760},$$

wo  $p'$  die hierbei gebildete Wassermasse ist. Dann hat man durch Division beider Gleichungen:

$$\frac{p}{p'} = \frac{1 + K\theta}{1 + \alpha\theta} \cdot \frac{H}{H'} \text{ und } \theta = \frac{p' H - p H'}{\alpha p H' - K p' H} = \frac{1 - \frac{p H'}{p' H}}{\alpha \frac{p H'}{p' H} - K}.$$

$\frac{H'}{p'} = M$  kann man für einen bestimmten Apparat ein für allemal bestimmen und hat dann

$$\theta = \frac{1 - M \frac{p}{H}}{\alpha M \frac{p}{H} - K}.$$

Zur Bestimmung der Temperaturen hat man sich auch der thermoelektrischen Ströme bedient, namentlich hat Pouillet<sup>1)</sup> darauf seine Magnetpyrometer gegründet (s. Bd. VI, S. 716). Regnault hat die Messung der Temperaturen mit Hilfe der thermoelektrischen Ströme einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass wir zur Zeit noch nicht angeben können, welchen Bedingungen die thermoelektrischen Elemente entsprechen müssen, damit die Intensitäten der entsprechenden Ströme allein von der Temperatur abhängen<sup>2)</sup>.

Wir fügen noch die Beschreibung einiger besonderen Einrichtungen an, welche man den Thermometern gegeben hat.

Person bringt in dem oberen Theile der Röhre eine Erweiterung an, welche so viel Volum einnimmt als etwa der Ausdehnung durch 60° bis 80° entspricht, und bestimmt durch Wägung das Verhältniss der Volume dieses erweiterten Theils zu den Raumtheilen der beliebigen Eintheilung, fertigt dann erst das Thermometer an und bestimmt Eis- und Siedepunkt.

Walferdin's metastatisches Quecksilberthermometer. Zur Construction nimmt man ein sehr feines Haarröhrchen, das in Theile gleichen Volumens eingetheilt wird. An das eine Ende kommt wie gewöhnlich ein Behälter von solchen Dimensionen, dass wenn der Stiel 250 bis 300 Millimeter Länge hat, dies einer Temperaturänderung von etwa 15° entspricht. Das obere Ende endigt in eine Kammer von Kegelgestalt, dessen nach unten sehende Spitze sehr ausgezogen ist. Dieser Kegel und die Verlängerung seines Scheitels haben den Zweck, eine gewisse Menge Quecksilber, die von der im Behälter befindlichen nach Belieben abgetrennt worden ist, vertical schwebend zu erhalten. Hierzu steigert man die Temperatur bis das Quecksilber in die obere Kammer getreten ist, und sobald das Instrument in die Temperatur gebracht ist, welche der zu beobachtenden nahe liegt, neigt man das In-

1) Pouillet, traité de physique; oder Pogg. Annal. Bd. XXXIX, S. 574.

2) Mém. de l'Académ. T. XXI, p. 240.

strument und giebt ihm einen leichten Stoss mit dem Finger, bis sich oben ein Stück der Quecksilbersäule ablöst, welches dann wenn die Temperatur sinkt in der Kammer hängen bleibt. Hierauf bringt man das Instrument in zwei Vergleichungsmittel und vergleicht den Werth der Endpunkte der Scale mit einem Normalthermometer. Danach berechnet man den Werth der einzelnen Scalentheile für den jetzigen Zustand des Instrumentes nach der Centesimalscale, wobei man also ein Instrument hat, das sehr grosse Grade hat und also zu Messungen von kleinen Temperaturdifferenzen geschickt ist.

Um das Quecksilber wieder zu vereinigen hat man nur das Quecksilber im Behälter zu erwärmen bis es in die Kammer tritt, und dann das Instrument langsam in verticaler Lage erkalten zu lassen.

Walferdin's metastatisches Weingeistthermometer. Hierzu werden die feinsten Haarröhrchen genommen und das Thermometer mit Weingeist gefüllt, in welchen ein Tröpfchen Quecksilber das als Zeiger dient eingeführt wird. Das Instrument endigt oben in einen kleinen zur Seite liegenden Sack, welcher bestimmt ist das Quecksilbertöpfchen aufzunehmen, oder wenn man will dasselbe in die Mündung der Röhre zurückfallen zu lassen. In die Röhre gebracht, steigt und sinkt der Zeiger mit der Ausdehnung oder Zusammenziehung des unter ihm befindlichen Weingeistes, und giebt also sehr kleine Aenderungen der Temperatur an wenn die Röhre sehr eng ist. Gibt man dem Behälter 4 bis 5 Millimeter Weite bei 8 bis 10 Länge, so kann man ein Instrument herstellen, bei dem eine Länge von 200 bis 300 Millimeter einem Centesimalgrade entspricht<sup>1)</sup>.

Maximum und Minimum-Thermometer<sup>2)</sup>. Eines der ältesten aber jetzt noch viel gebrauchten Instrumente ist der Thermometrograph von Rutherford. Er besteht aus zwei horizontal auf einer Platte befestigten Thermometern, einem mit Quecksilber und einem mit Weingeist gefüllten. In dem Weingeistthermometer ist ein kurzes Glasstängelchen, welches in den Weingeist getaucht von diesem beim Zurückgehen mitgenommen wird, aber liegen bleibt wenn sich der Weingeist ausdehnt, so dass das Ende dieses Stängelchens, das gewöhnlich ein schwarzes Köpfchen an dem Stängelchen ist, die niedrigste Temperatur angiebt, welche der Weingeist während dieser Bewegung hatte. Das Weingeistthermometer ist also ein Minimumthermometer. Im andern Thermometer liegt vor dem Quecksilber ein kleiner Stahlstift, welchen das Quecksilber bei der Ausdehnung vor sich herschiebt und beim Zurückgehen liegen lässt. Dieses Quecksilberthermometer ist daher ein Maximumthermometer. Nach der Beobachtung hält man die beiden Thermometer schief, so dass die beiden Zeiger wieder an die Enden der beiden Flüssigkeiten kommen. Damit diess durch eine Neigung der Platte geschehen kann, sind die beiden Thermometer mit ihren Stielen einander entgegen darauf angebracht. Um die Beweglichkeit des Index bei dem Minimumthermometer zu vergrössern neigt Walferdin dieses Thermometer unter 15 bis 40°.

Das von Six vorgeschlagene und in England vielgebrauchte Sixthermometer ist ein Weingeistthermometer in dessen Röhre eine Quecksilbersäule zwischen dem Weingeiste sich findet. Vor und hinter dem Queck-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LVII. S. 541. — <sup>2)</sup> Man findet die älteren beschrieben in Gehler's physikalischem Wörterbuch, neue Bearbeitung, Art. Thermometer.

silber befinden sich zwei kurze Stahlstifte als Zeiger. Der eine wird beim Steigen der Temperatur von dem Quecksilber fortgeschoben, der andere beim Sinken. Der eine gibt also das Maximum, der andere das Minimum der Temperatur an. Beide Stahlstifte sind mit kleinen Glasfederchen versehen, welche die Stifte hindern durch ihr eigenes Gewicht oder durch Erschütterungen ihre Stelle zu ändern. Nach der Beobachtung werden sie durch einen Magnet an die beiden Enden des Quecksilbers zurückgeführt. Um die Länge des Apparates zu vermindern, ist die Thermometerröhre umgebogen, so dass ihre beiden Arme parallel liegen; das Quecksilber nimmt dann den gebogenen Theil der Röhre ein. Traill hat die Federchen weggelassen und die Röhre nicht umgebogen. Diese Thermometer haben am Ende der Thermometerröhre eine Kammer, um den etwa zu stark ausgedehnten Weingeist aufzunehmen. Es ist klar, dass beim Vor- und Rückgange zwischen dem Glase und Quecksilber etwas zurückbleibender Weingeist die Angaben sehr unsicher macht.

Negretti und Zambra biegen Quecksilberthermometer über der Kugel rechtwinklich um, nachdem in diese Umbiegungsstelle ein Glasstift gebracht wurde, welcher einen nur sehr engen Canal zum Durchgange des Quecksilbers übrig lässt. Bei der Abkühlung reisst der Quecksilberfaden an dieser Stelle ab und zeigt mit seinem andern Ende das Maximum der Temperatur an.

Als Maximumthermometer kann jedes Ausflussthermometer gebraucht werden. Ein zur Messung der Temperatur in Bohrlöchern dienliches Thermometer dieser Art hat Magnus construirt und Geothermometer<sup>1)</sup> genannt. Es ist diess ein Quecksilberthermometer mit Behälter und Röhre, welche letzte oben offen fein ausgezogen und bei verticalem Stande des Instruments horizontal ist, so dass jedes austretende Quecksilbertröpfchen dort abfällt. Um bei dem Einsenken des Thermometers in das Wasser des Bohrloches das Eintreten des Wassers in die Röhre zu verhüten, ist die Röhre und die an dieser befindliche Messingscale von einer engen Glasglocke überdeckt, welche nach unten eine Oeffnung hat um das Wasser in den Raum zwischen Thermometer und Glocke eintreten zu lassen. Hier drückt das Wasser die in der Glocke eingeschlossene Luft zusammen, welche so immer den Raum um die Oeffnung der Röhre umgiebt, und das Wasser am Eintreten in diese hindert. Zugleich ist das Gefäss des Thermometers, wie man sieht, immer von aussen und innen demselben Drucke ausgesetzt, wodurch also das Gefäss gegen ein Zusammendrücken von aussen, wodurch zu viel Quecksilber austreten würde, geschützt ist. Die Scale des Thermometers wird nach einem Normalthermometer in Grade eingetheilt, wobei man namentlich die Temperatur  $\theta_0$  bestimmt bei welcher das Thermometer ganz mit Quecksilber erfüllt ist, was zuerst geschieht, worauf man den Eispunkt wie gewöhnlich bestimmt. Nachdem das Thermometer in das Bohrloch getaucht war und längere Zeit dort verweilt hatte, wobei also Quecksilber ausgeflossen ist, bringt man dasselbe wieder mit dem Normalthermometer in ein grosses Gefäss mit Wasser und notirt die Angaben beider Thermometer; sie seien  $\theta_1$  und  $\theta_2$ . Um hieraus die Temperatur  $\theta$  welche das Thermometer in

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXII, S. 186 u. Bd. XL, S. 189.



dem Bohrloche hatte zu finden, hat man, wenn  $\frac{1}{\delta}$  die Ausdehnung des Quecksilbers für einen Grad der Theilung beträgt und wenn  $V$  das Volumen des Quecksilbers im Instrumente vor dem Versuche und  $V'$  nach dem Versuche ist, beide Volume bei  $0^\circ$  genommen, die Gleichungen

$$V \left(1 + \frac{\theta_0}{\delta}\right) = V' \left(1 + \frac{\theta}{\delta}\right) \quad \text{und} \quad V \left(1 + \frac{\theta_1}{\delta}\right) = V' \left(1 + \frac{\theta_2}{\delta}\right).$$

Die letzte Gleichung hat man, weil  $V'$  bei der Temperatur  $\theta_2$  dasselbe Volum einnimmt das  $V$  bei der Temperatur  $\theta_1$  einnahm. Durch Division eliminirt man  $V$  und  $V'$  und dann findet man

$$\theta = \frac{\delta (\theta_2 - \theta_1 + \theta_0) + \theta_2 \theta_0}{\delta + \theta_1}$$

Da  $\delta$  sehr gross ist gegen die hier vorkommenden Temperaturen so kann man hierfür setzen

$$\theta = \theta_2 - \theta_1 + \theta_0.$$

Diese Temperatur kann man auch direct durch einen Versuch bestimmen, indem man das Thermometer mit einem Normalthermometer in ein Wassergefäss bringt, dessen Temperatur man langsam erhöht bis das Geothermometer ganz mit Quecksilber erfüllt ist. Das Normalthermometer gibt dann die Temperatur  $\theta$  an.

Diese Temperatur muss noch wegen der Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers und des Glases corrigirt werden. Man hat hiernach zu  $\theta$  nach den Bestimmungen von Regnault

$$\frac{1,234}{1000000} \cdot \frac{\delta h}{10,32}$$

zu addiren. Hier ist  $h$  die Tiefe des Wassers bis zu der das Geothermometer eingesenkt wurde in Metern. Für  $\delta$  und 100theilige Grade kann man 6480 nehmen, wie sich diess aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in Glas ergibt. Damit wird die vollständige Formel

$$\theta = \theta_2 - \theta_1 + \theta_0 + 0,000774 h.$$

**Registrirende Thermometer.** Als solche werden jetzt in einigen meteorologischen Observatorien gewöhnliche Thermometer mit einem platten Quecksilberfaden gebraucht, welche den Stand des Quecksilbers auf einem durch eine Uhr bewegten Streifen photographisch abbilden. Auf der Münchener Sternwarte wird ein Metallthermometer gebraucht, das stündlich durch ein Uhrwerk ausgelöst seinen Stand auf einer sich drehenden Walze durch einen Punkt angibt. Auf den österreichischen Stationen gebraucht man ein Thermometer, das als Waagebalken aufgestellt durch die Ausdehnung des Quecksilbers seine Gleichgewichtslage ändert und diese aufzeichnet. In England werden jetzt Metallthermometer angefertigt, welche ihren Stand auf einen durch ein Uhrwerk bewegten Papierstreifen mittelst eines Bleistiftes aufzeichnen. Sie sind sehr empfindlich aber theuer.

**Thermometrisches Barometer oder Hypsometer** nennt man ein Thermometer, das geeignet ist, den Siedepunkt des Wassers sehr genau zu beobachten, um daraus mit Hilfe einer Tafel, wie die oben gegebene, den Luftdruck und durch diesen die Höhe des Beobachtungsortes zu bestimmen, woher der zweite Name. Das Instrument, ein Quecksilberthermometer, hat ein hinreichend grosses Gefäss, damit seine Röhre nur wenige Grade umfasst und diese also gross genug sind, um

in 100 Theile eingetheilt zu werden. Den Werth der Grade bestimmt man nach dem bei möglichst verschiedenen Barometerständen beobachteten Siedepunkte, mit Hilfe obiger Tafel. Gewöhnlich hat man dabei noch ein Gefäss, wie Fig. 53 auf S. 708, und eine Weingeistlampe, welche dazu dienen auf Reisen den Luftdruck zu bestimmen.

Bei der Bestimmung einer Temperatur ist noch Folgendes zu beobachten. Man muss jede Zuleitung oder Ableitung von Wärme, welche nicht von dem Körper herrührt, dessen Temperatur bestimmt werden soll, möglichst vermeiden. Dabei ist besonders die Strahlung zu beachten. Es versteht sich daher von selbst, dass man das Thermometer bei der Beobachtung nicht der Sonne aussetzt, aber auch die Strahlung warmer Wände ist zu vermeiden. Bei der Beobachtung der Temperatur einer Flüssigkeit werden meistens die Einwirkungen dieser Art dadurch am besten vermieden, dass man entweder die Flüssigkeit stark bewegt, oder das Thermometer in dieser rasch bewegt, so dass es schnell mit immer neuen Mengen der Flüssigkeit in Berührung kommt, wodurch sich am sichersten Gleichheit der Temperatur zwischen Instrument und Flüssigkeit herstellen lässt.

Ferner ist zu beachten, dass das Thermometer nur dann die richtige Temperatur angibt, wenn die thermometrische Substanz, also das Quecksilber bei dem gewöhnlich gebrauchten Thermometer, durchaus diese Temperatur hat. Diess ist der Fall bei der Beobachtung der Lufttemperatur; bei der Bestimmung der Temperatur von Flüssigkeiten ist sehr häufig nur das Gefäss des Thermometers in diese getaucht und der Stiel ragt hervor, in ihm hat daher das Quecksilber eine meist niedrigere Temperatur und das Thermometer steht daher etwas zu niedrig. Diess erfordert eine Correction (s. Schmelzpunkt Bd. VII, S. 368). Sie beträgt

$$0,000135 n (\theta - \theta^0) \text{ bis } 0,000154 n (\theta - \theta^0)$$

wo  $\theta$  die beobachtete Temperatur,  $\theta^0$  die Temperatur des Zimmers und  $n$  die Zahl der Grade ist, welche das Quecksilber ausserhalb der Flüssigkeit einnimmt. Hz.

**Thermomultiplicator** nennt man eine thermoelektrische Säule verbunden mit einem passenden Galvanometer, welche dazu dient, durch den an dem letzten erkannten Strome schwache Grade der Erwärmung des einen Endes der Thermosäule zu erkennen. Er wurde von Nobili angegeben und hauptsächlich von Melloni und dann von Anderen zur Untersuchung der strahlenden Wärme angewendet. Hz.

**Thermonatrit**, **Thermonitrit**, zerfallene Soda, prismatisches Natronsalz, Natron, *Soude carbonatée prismatique*, Natroncarbonat, kohlen-saures Natron.  $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  nach Schindler<sup>1)</sup>. W. Haidinger fand, dass eine gesättigte Auflösung von kohlen-saurem Natron bei einer Temperatur zwischen 25° und 37° C. orthorhombische Krystalle, den Thermonatrit bildet, während aus einer minder gesättigten Auflösung bei niedrigerer Temperatur Krystalle des gewöhnlichen Natroncarbonats,  $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , anschliessen. Der Thermonatrit krystallisirt orthorhombisch, oblonge Tafeln mit zugespitzten Rändern bildend, durch die Längs-

<sup>1)</sup> Hausmann's Handb. d. Mineralogie Bd. II, S. 1413.

flächen in Combination mit dem Prisma  $\propto P \tilde{2}$  von  $107^{\circ}50'$  und dem Längsdoma  $P \infty$  von  $83^{\circ}50'$ ; Spaltungsflächen in Spuren nach den Längsflächen, Bruch muschlig. Das Salz ist krystallisirt farblos bis weiss, ins Gelbliche, glasartig glänzend, durchsichtig bis halbdurchsichtig, hat die Härte = 1,5 und das specif. Gewicht = 1,5 bis 1,6. Ausserdem kommt es als Verwitterungsproduct der Soda, wie die Analysen von Beudant<sup>1)</sup> der zerfallenen Soda von Debreczin in Ungarn aus Aegypten und vom Vesuv zeigen, vor und bildet lockere mehlig-flockige weisse Massen, die durch Beimengungen auch grau bis gelb gefärbt sind. Der Thermonatrit ist in Wasser löslich, erregt scharfen laugenhaften Geschmack, schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser nicht, und verhält sich im Uebrigen wie Soda. *K.*

**Thermoneutralität.** Hess<sup>2)</sup> hatte den Satz aufgestellt, dass zwei neutrale Salze in Lösungen, welche gleiche Temperatur haben und durch gegenseitige Zersetzung zwei neue Salze bilden, hierbei keine oder nur unmerkliche Wärme entwickeln, und nennt darnach neutrale zusammengesetzte Lösungen thermoneutral. Die späteren Untersuchungen von Silbermann und Favre haben aber diesen Satz von der Thermoneutralität nicht bestätigt (s. Wärmeerscheinungen bei chemischen Verbindungen). *Hz.*

**Thermophyllit** nannte Nordenskjöld<sup>3)</sup> ein phyllitisches Mineral von Hopensuo bei Pitkäranta in Finnland, welches nach den Analysen von Arppe<sup>4)</sup>, Northcote<sup>5)</sup> und R. Hermann<sup>6)</sup> nahezu der Formel  $MgO \cdot HO + MgO \cdot SiO_3$  entspricht. Es bildet undeutliche prismatische Krystalle, Körner und Aggregate eingewachsen in einem anscheinend dichten Minerale, welches dem Steatit ähnelt, wahrscheinlich aber der Hauptsache nach selbst Thermophyllit ist. Die undeutlichen Krystalloide sind in einer Richtung vollkommen spaltbar und nach W. Miller<sup>7)</sup> optisch zweiachsig. Es ist weiss, grau bis bräunlich, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, durchscheinend, hat die Härte = 1,5 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 2,56 bis 2,61. Vor dem Löthrohre erhitzt schwillt es stärker an als Pyrophyllit und blättert sich auf, schmilzt an den dünnen Kanten, wird mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, schmutzig hellroth und giebt im Glasrohre erhitzt Wasser. Von Schwefelsäure wird es schwierig zersetzt. Ausser den Hauptbestandtheilen enthält es noch etwas Thonerde, Eisenoxydul, Magnesia, Kali, Natron, Zinn- und Kupferoxyd, nach Nordenskjöld auch etwas Yttererde, welche Stoffe auf Beimengungen schliessen lassen. *K.*

**Thermoskop** nennt man ein Instrument, das erlaubt eine Erwärmung die an einer Stelle eintritt zu erkennen. Als solches kann daher jedes empfindliche Thermometer gebraucht werden; besonders gebraucht man aber dazu die thermoelektrischen Elemente oder Säulen. Rumford gab seinem Differentialthermometer (siehe diesen Artikel) den Namen Thermoskop. *Hz.*

<sup>1)</sup> Dessen *Traité de min.* T. II, p. 340. — <sup>2)</sup> *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. XXII, S. 185. — <sup>3)</sup> *Philos. Magaz.* Bd. XVI, S. 263. — <sup>4)</sup> *Analyser af Finska min.* S. 27. — <sup>5)</sup> *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. LXXVI, S. 253. — <sup>6)</sup> *Ebendas.* Bd. LXXIII, S. 213. — <sup>7)</sup> *Philos. Magaz.* 1860, Mai.



**Thermostat** nennt man einen Apparat, welcher dazu dient, einen Körper constant auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten. Ure hat solche Apparate vorgeschlagen, bei welchen durch die Biegung, welche zwei verschiedene zusammengenietete Metallstangen bei der Erwärmung erleiden, ein Register eine Klappe oder ein Hahn bewegt wird, durch welche der Zug eines Ofens oder einer Dampfströmung, die zur Erwärmung dient, oder der Zufluss von kaltem Wasser in ein Kochgefäß geregelt wird.

Von den vielen Abänderungen, welche man solchen Apparaten geben kann, sind die folgenden nur einige Beispiele.

Zur Regulirung der Temperatur des Wasserbades kann die Vorrichtung (Fig. 56) benutzt werden. Die Doppelstange *cab*, kreisförmig gebogen, ist in ihrer Mitte bei *a* an der Wand des Gefäßes befestigt.

Fig. 56.



Die beiden Enden *c* und *b* werden sich nun bei Temperaturerhöhung nähern und beim Sinken der Temperatur sich von einander entfernen. Sie tragen die beiden kurzen Stangen *cd* und *bd*, und verschieben durch diese die Stange *dh*. Durch diese Bewegung wird ein Hahn *f* in einer an dem Kaltwasserbehälter *i* ausgehenden Röhre *ik* mehr oder weniger geöffnet. Die Verbindung des Hahns mit der Stange *dh* geschieht durch eine am Hahne befestigte geschlitzte Stange *fg* und einen auf der Stange *dh* festgehaltenen Stift. Dieser lässt sich durch die Hülse *e*, mit der er fest verbunden ist, beliebig auf der Stange *dh* verstellen, wodurch man den Rheostat für höhere oder niedrigere Temperaturen stellen kann.

Um die Temperatur in Räumen, welche durch heisse Luft geheizt werden, constant zu erhalten, kann man den Thermostat (Fig. 57) gebrauchen.

Fig. 57.



In einem Rahmen *ab* sind die drei thermostatischen Doppelbügel *d, d, d* angebracht, welche auf der Aussenseite aus Messing und innen aus Stahl bestehen; sie sitzen bei *b* auf einer sonst frei durch sie durchgehenden Stange. Der letzte Bügel steht durch eine Stange *fg* mit einem Register *gh* nahe unter der Decke des Raumes, dessen Temperatur constant erhalten werden soll, in Verbindung. Sobald die Temperatur eine bestimmte Grenze erreicht hat, öffnet sich das Register und lässt warme Luft entweichen, während das vor dem Canal welcher die Luft zuführt befindliche Register *k* durch eine Schnur herabgelassen wird. Die Stange, auf welcher die Bügel sitzen, geht bei *e* durch eine Schraubenmutter, und kann mit Hülfe der Scheibe *c* in dieser vor- oder rückwärts geschraubt werden, wodurch sich der Schieber *kg* so stellen lässt, dass er bei der gewünschten Temperatur zu wirken anfängt. Statt des Schiebers kann man eine ausgeschnittene Scheibe drehen, was auch noch auf mancherlei andere Weise geschehen kann.

Für Oefen hat Arnott mancherlei solcher Vorrichtungen angegeben. Ein von Kemp zunächst für Brütöfen angegebener Thermostat kann auch

Fig. 59.

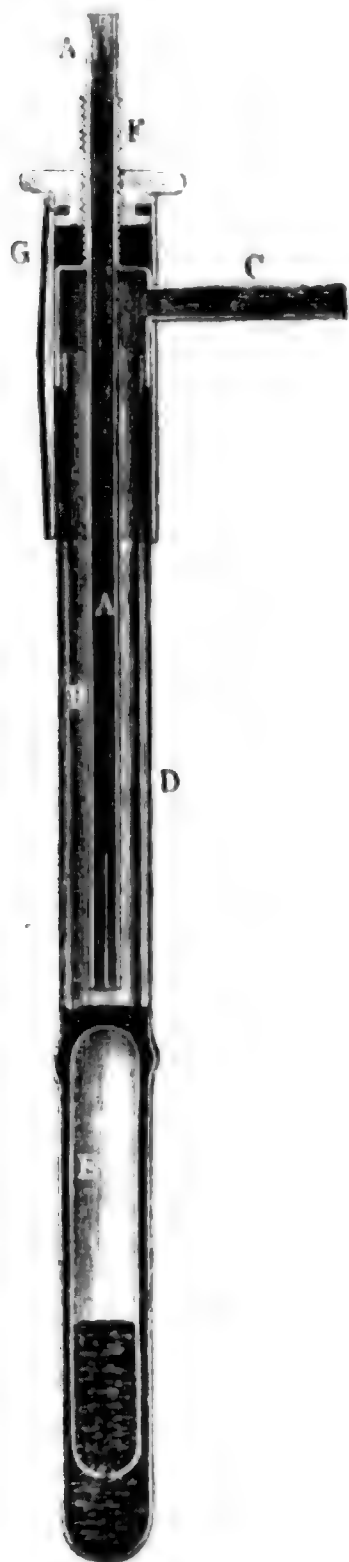
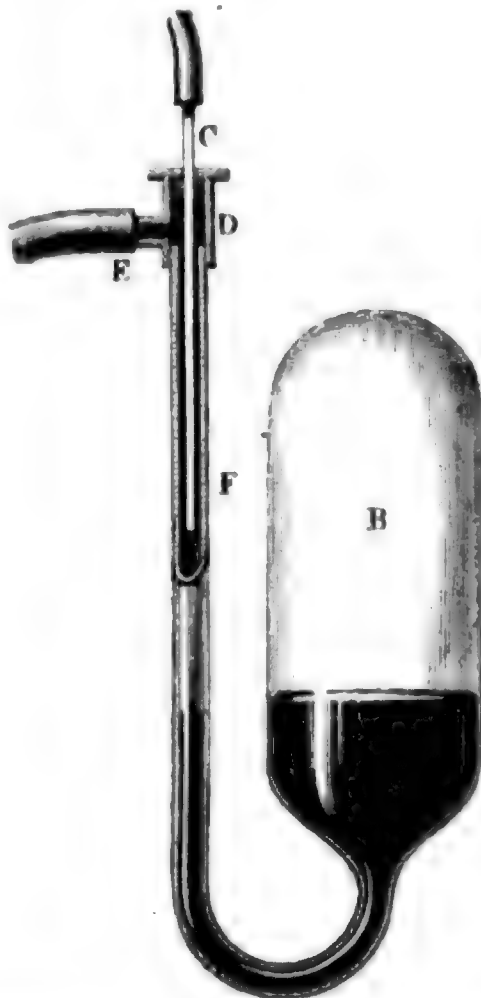


Fig. 58.



anderweit z. B. bei Gasfeuerung Anwendung finden. In den Raum, dessen Temperatur constant durch eine Gasfeuerung erhalten werden soll, wird der Apparat (Fig. 58) gebracht. *C* ist das Rohr, durch welches das Gas der Feuerung zugeleitet wird; durch *E* tritt das Gas aus. *B* ist ein Behälter in welchem Luft durch Quecksilber abgesperrt ist. Wird die Temperatur durch die Gasfeuerung eine höhere, so dehnt sich die Luft aus und treibt einen Theil des Quecksilbers in die Röhre *F*, in welche das Gasrohr *C* mündet, und versperrt

endlich den Gasaustritt. Damit in diesem Falle die Gasflammen nicht ganz verlöschen, ist an der Röhre *C*, etwas weiter oben, eine feine Oeffnung angebracht, aus welcher fortdauernd so viel Gas ausströmt als zum brennend Erhalten der Gasflamme nothwendig ist. Die Röhre *C* geht bei *D* durch eine Stopfbüchse und kann dort höher oder tiefer gestellt werden, wodurch man die zu erzielende Temperatur reguliren kann.

Bunsen hat diesen Apparat in eine bessere Form gebracht (Fig. 59). *A* ist das Zuleitungsrohr des Gases, welches zwischen ihm und der Wand der Röhre *B* durch *C* abfließt. Beide Röhren sind eingeschlossen in der Röhre *D*, welche in ihrem unteren Theile Quecksilber und einen Luftbehälter *E* enthält, der an seinem unteren Ende

eine kleine Oeffnung hat, durch welche Quecksilber in *E* eintreten und beim Erwärmen der über dem Quecksilber abgeschlossenen Luft aus *E* wieder austreten kann. Dieses ausgetriebene Quecksilber tritt dann in die Röhre *B* und verschliesst bei zu hoher Temperatur das untere Ende der Einflussröhre *A*. Diese hat von unten her auch einen feinen Einschnitt, durch welchen das zur Unterhaltung der Flamme erforderliche Gas austritt. Eine Schraube *F* erlaubt die oben in einander gekitteten Röhren *A* und *B* in der Röhre *D* höher oder tiefer zu stellen. Die Feder *G* hält die Mutter der Schraube *F*, wird sie zurückgedrückt so kann man die Röhren *B* und *A* herausnehmen.

Einen Thermostat für die Zwecke der feineren chemischen Arbeiten hat Heeren angegeben<sup>1)</sup>. Hs.

**Thermoxxygen.** Brugnatelli nahm an, dass Sauerstoffgas unabhängig von seiner Gasform noch weitere gebundene Wärme enthalte, die nur bei den unter Feuererscheinungen stattfindenden Verbrennungen fortgehe, daher in manchen Verbindungen z. B. im Salpeter noch enthalten sei; der Sauerstoff, welcher diese Wärme verloren hatte, war das gewöhnliche Oxygen; der noch mit dieser Wärme verbundene hiess „Thermoxxygen“.

**Therythin**, nennt Zeise<sup>2)</sup> ein Product, welches sich durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefel auf Aceton bildet; die rohe Flüssigkeit wird abdestillirt um die unter 200°C. flüchtigen Producte zu entfernen; der Rückstand wird dann mit Aether ausgezogen, und der darin nicht lösliche Theil mit Alkohol behandelt, aus welcher Lösung Wasser das Therythin als einen dunkelrothen nach dem Trocknen hornartigen spröden Körper fällt. Dieser Körper ist wohl nicht als eine einfache Verbindung sondern als ein Gemenge anzusehen.

**Thè-Tunka**<sup>3)</sup>. Eine krampfstillende Tinctur aus Kamillen, Hollunder, Steinkleeblumen und Traubenkraut.

**Thiacetinsäure**, syn. **Thiacetsäure**.

**Thiacetonin**. Product der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Aceton (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 81).

**Thiacetsäure**, syn. **Acetoxylsulfhydrat** und **Acetoxylsulfid** (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 93.)

**Thiaethaldin** nennt Flückiger<sup>4)</sup> einen noch nicht im reinen Zustande dargestellten Körper, der ein Thialdin ist, in welchem Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist. Flückiger stellt diesen Körper analog dem Thialdin dar, indem er Aldehyd statt mit Ammoniak mit

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. Bd. II, S. 1.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 371; Berz. Jahresber. Bd. XXIV, S. 637. — <sup>3)</sup> Formulaire général et de M. M. Alibert Magendie etc.; daraus Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 294. — <sup>4)</sup> Mitth. d. Bern. naturf. Ges. 1855, Jan.; Vierteljahrber. f. prakt. Pharm. Bd. V, S. 215; Jahresber. von Kopp 1856, S. 519.



Aethylamin sättigt und den klebrigen Syrup mit Schwefelwasserstoff behandelt; es scheidet sich ein neutrales Oel ab, das sich aber leicht zersetzt.

**Thialdin.** Organische Base durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak entstehend (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 420).

**Thialöl** von Zeise, syn. Aethylbisulfuret (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 320).

**Thiametaldin** nennt Flückiger eine Base, welche dem Thialdin und Thiäthaldin homolog und in ähnlicher Weise wie die letztere Base durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd-Methylamin darzustellen wäre; er erhielt sie nicht im reinen Zustande (s. unter Thiäthaldin).

**Thianisoinsäure.** Ein Zersetzungsproduct des Anisstearoptens. Formel:  $C_{20}H_{14}S_2O_8$  oder  $HO \cdot C_{20}H_{13}S_2O_7$ . Die krystallisirte Säure ist:  $C_{20}H_{14}S_2O_8 + 4HO$ . Dieser Körper ist von Städeler und Wächter<sup>1)</sup> dargestellt. Die Säure enthält die Elemente von Anisstearopten, schwefliger Säure und Wasser; sie ist wasserfrei isomer aber nicht identisch mit Sulfothyminsäure (von Lallemand); ob sie identisch ist mit Anisoinsäure (s. Bd. II, 1, S. 11) von Limpricht, wie Städeler und Wächter meinen, müssen spätere Untersuchungen lehren. Um die Thianisoinsäure darzustellen wird Anisstearopten mit Salpetersäure von 1,1 specif. Gewicht gekocht; es bildet sich neben Oxalsäure und etwas Anissäure ein Oel, welches rectificirt wird, worauf das zwischen 215° und 245°C. übergehende Destillat mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron und etwas Alkohol längere Zeit in Berührung gelassen wird: es scheidet sich sodann das Natronsalz der Thianisoinsäure krystallisirt aus.

Die reine Thianisoinsäure wird aus dem Barytsalz durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden; sie bleibt beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit krystallinisch zurück. Sie schmeckt stark sauer und adstringirend zuletzt anhaltend süß, sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; eine verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden.

Die Krystalle schmelzen unter 100°C. und erstarren beim Erkalten krystallinisch; bei 100°C. getrocknet bleibt die Säure nach dem Erkalten amorph; stärker erhitzt zersetzt sie sich unter Schwärzung, wobei sich schweflige Säure entwickelt und ein anisähnlicher aber stinkender Geruch sich zeigt.

Die Thianisoinsäure bildet mit den Basen meist krystallisirbare in Wasser leicht, in Alkohol schwerlösliche, in Aether unlösliche Salze.

**Thianisoinsaurer Baryt:**  $BaO \cdot C_{20}H_{13}S_2O_7 + 3HO$  scheidet sich beim Mischen der concentrirten Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium in zarten Blättchen ab; er krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in prächtigen sternförmigen Gruppen, er lässt sich auch aus heisser Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Das Salz löst

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 163; Chem. Centralbl. 1861, S. 151.

sich in 12 Thln. kaltem Wasser. Die Krystalle verlieren bei  $100^{\circ}\text{C}$ . 2 Aeq., bei  $130^{\circ}\text{C}$ . 3 Aeq. Krystallwasser.

Thianisoönsaurer Kalk:  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{HO}$ . Das Salz scheidet sich aus einer Mischung der concentrirten Lösung des Natronsalzes mit Chlorcalcium in glänzenden Nadeln ab, die sich leichter als das Barytsalz in Wasser lösen, in der Wärme auch in Weingeist ziemlich löslich sind.

Thianisoönsaure Magnesia:  $\text{MgO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_7 + 5\text{HO}$ ; wird durch Mischen der Lösung des Natronsalzes mit einem Magnesia-salz erhalten, und krystallisirt hier in regelmässigen Tafeln; das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser und auch in Alkohol. Die Krystalle verlieren bei  $100^{\circ}\text{C}$ . 3 Aeq., bei  $130^{\circ}\text{C}$ . die letzten 2 Aeq. Krystallwasser.

Thianisoönsaures Natron:  $\text{NaO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{HO}$ . Das Salz in der oben angegebenen Weise dargestellt krystallisirt zu warzenförmig verwachsenen glänzenden Blättchen, oder in dünnen rhombischen Tafeln; es löst sich in 6,5 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur, wenig in kaltem leicht in kochendem Alkohol. Die Krystalle verwittern wenig an der Luft; sie verlieren das Krystallwasser bei  $100^{\circ}\text{C}$ .

Thianisoönsaures Ammoniumoxyd bildet dem Natronsalz ähnliche Krystalle, welche auch 2 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Thianisoönsaures Bleioxyd krystallisirt aus der Lösung des Natronsalzes nach Zusatz von Bleizucker in dicken gut ausgebildeten Tafeln und Prismen. Ein basisches Salz scheidet sich als weisser amorpher Niederschlag ab beim Vermischen des Natronsalzes mit Bleiessig.

Thianisoönsaures Kupferoxyd krystallisirt aus dem Gemisch des Natronsalzes mit schwefelsaurem Kupfer in schwach gefärbten glänzenden Blättchen.

Thianisoönsaures Silberoxyd bildet zarte prismatische Blättchen, die sich ziemlich leicht lösen, und auch in siedendem Wasser ohne Zersetzung löslich sind.

*Fe.*

Thianisol nennt Cahours<sup>1)</sup> das bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Anisylhydramid entstehende Product  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$ , dessen Bildung dem des Thialdins analog ist.

Thierbrandsäure. Unverdorben<sup>2)</sup> nimmt an, dass sich bei der trockenen Destillation thierischer Substanzen eine eigenthümliche Brandsäure (vgl. d. Art. 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 336) bilde. Er stellte diese „Thierbrandsäure“ aus dem Hirschhornöl nach der unter Brandsäure (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 336) beschriebenen Methode dar, und erhielt sie als ein dünnflüssiges flüchtiges wenig in Wasser lösliches Oel. Die Reinheit und Eigenthümlichkeit dieses Körpers ist durchaus zweifelhaft.

Thierchemie syn. Zoochemie (s. d. Art.).

Thierfette. Die in verschiedenen Theilen des Thierkörpers sich findenden Fette, hauptsächlich im Zellgewebe abgelagert aber überall im Körper auch vertheilt, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig; die ersteren bezeichnet man als Talgarten (s. d. Art.); wenn das

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXV, p. 457; Pharm. Centralbl. 1847, S. 827.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 262 u. 407.

Fett weicher ist als Schmalz oder Butter; die flüssigen Fette sind die Oele, zum Theil als Thran bezeichnet. Die Thierfette sind meistens Glyceride (Ausnahmen sind Wachs, Wallrath und andere); sie geben beim Verseifen häufig dieselben Fettsäuren, die allgemein im Pflanzenreich vorkommen, namentlich Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, so wie auch flüchtige Fettsäuren, Buttersäure, Capron-, Caprin- und Caprylsäure und andere. Die Bildung des Fettes im Thierkörper findet vielfach wie es scheint in Folge eines Oxydationsprocesses statt (s. unter Ernährung Bd. II, 3, S. 823).

Thierische Säure hiess früher wohl die Cyanwasserstoffsäure weil sie oder andere Cyanverbindungen sich bei der Zersetzung thierischer Substanzen bilden. Als thierische Säure oder zoonische Säure wird auch die unreine Essigsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 881) bezeichnet.

Thierkohle. Die beim Verkohlen von thierischen Stoffen zurückbleibende Kohle enthält ausser den nicht brennbaren oder Aschenbestandtheilen Kohlenstoff, etwas Stickstoff (Cyan), Wasserstoff und Sauerstoff; der Gehalt an diesen Stoffen ist verschieden nach der Zusammensetzung des Rohmaterials und dem Grad des Erhitzens; so beträgt der Gehalt an Stickstoff bei schwacher Verkohlung bis 12 Proc. und darüber, und fällt nach starkem Glühen selbst unter 2 Proc. Die thierische Kohle wird namentlich durch Verkohlen von Knochen (Knochenkohle, schwarz gebranntes Elfenbein, Beinschwarz, s. Bd. II, 1, S. 767) erhalten, zuweilen durch Verkohlen von Horn, Leder, Fleisch, Blut u. dergl. Thierkohle wird zur Fabrikation von Blutlaugensalz (s. Bd. II, 2, S. 186) benutzt, namentlich auch zum Entfärben von Flüssigkeiten, so besonders zum Entfärben der Zuckersäfte für die Zuckerfabrikation. Man verwendet zum Entfärben meistens Knochenkohle (Beinschwarz), zuweilen Blutkohle. Die Entfärbungskraft verschiedener Kohlen ist an und für sich ungleich; die gleichen Kohlen haben aber auch für verschiedene Farbstoffe relativ verschiedenes Absorptionsvermögen (s. unter Entfärben 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 791).

Fe.

Thierleim, thierischer Leim oder Knochenleim, s. Bd. IV, S. 822.

Thieröl, *Oleum animale foetidum*, auch als *Oleum cornu cervi* bezeichnet. Das durch trockene Destillation thierischer Substanzen, namentlich von Knochen (früher von Hirschhorn, daher *Oleum cornu cervi*) Blut oder Fleisch erhaltene Oel oder Theer ist braun oder schwarzbraun, mehr oder weniger dickflüssig, undurchsichtig, von höchst durchdringendem unangenehmen Geruch. Das rohe Thieröl ist ein Gemenge sehr verschiedener Stoffe. Bei der Rectification destillirt zuerst „ätherisches Thieröl“, welches durch wiederholte Rectification das *Oleum animale Dippelii* (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 479) giebt. Später kommt ein weniger flüchtiges Oel. Das ätherische Thieröl enthält, nach Unverdorben <sup>1)</sup>, verschiedene flüchtige Oele, Odorin und andere auch nur sehr unvollständig bekannte Körper. Ausser den flüchtigen Bestandtheilen enthält das rohe Thieröl nichtflüchtige Bestandtheile, Brand-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 362 u. 407.



säure von Unverdorben, Harze und andere nicht näher untersuchte Substanzen. Anderson<sup>1)</sup> hat das beim Verkohlen von Knochen erhaltene empyreumatische Oel untersucht. Wird das rohe Oel rectificirt, so entwickelt sich Schwefel- und Cyanammonium und kohlen-saures Ammoniak, und ein theils leichter theils weniger leicht flüchtiges Oel. Das rectificirte Oel enthält basische Substanzen und indifferente Oele, letztere sind namentlich Benzol und homologe vielleicht auch andere Kohlenwasserstoffe neben Körper, die beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak entwickeln, also wahrscheinlich Nitrile. Die in dem rectificirten Oel enthaltenen Basen (das rohe Oel giebt etwa  $\frac{3}{4}$  Proc. leichter flüchtige und 2 bis 3 Proc. weniger flüchtige Basen) werden durch Schütteln mit wässeriger Säure entzogen; durch Fractionirung wurden hieraus abgeschieden Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Butylamin, Petinin und Amylamin, Pyridin, Anilin und die den genannten zum Theil isomere Basen wie Picolin, Lutidin, Collidin, Pyrrol u. a. (s. d. einzelnen Art.).

Fe.

**Thiersäure.** Ein nicht mehr gebräuchliches Synonym für Cyanwasserstoff.

**Thierschit** nannte Liebig<sup>2)</sup> oxalsauren Kalk welcher sich als ein liniendicker Ueberzug auf einer cannelirten weissen Marmorsäule des Parthenons in Athen gebildet hatte. Die opalähnliche schmutzig gräue Substanz, durch Flechtenüberzüge hervorgerufen, enthielt noch Spuren von organischer Materie und etwas kohlen-sauren Kalk.

K.

**Thierschleim, Thierschleimstoff, s. Schleim** Bd. VII, S. 347.

**Thierstoffe, Thiersubstanzen, s. unter Zoochemie.**

**Thierwolle s. Wolle.**

**Thiobenzaldin** nennt Laurent den Sulfazobenzoylwasserstoff, weil er annimmt er bilde sich bei Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzoylwasserstoff in ähnlicher Weise wie Thialdin aus Aldehyd (s. 2. Aufl. Bd. II, 1. S. 930).

Fe.

**Thiobenzol, syn. Thiobenzoylwasserstoff.**

**Thiobenzoylwasserstoff, syn. Sulfobenzoylwasserstoff,** Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hydrobenzamid (Cahours) oder von Schwefelammonium auf Benzoylwasserstoff (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 930).

**Thiobuttersäure, Thiobutyrylsäure,** das Product der Einwirkung von Phosphorpersulfid auf Buttersäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 570).

**Thiocaprinaldin** bildet sich nach Wagner<sup>3)</sup> analog

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 33; Bd. LXXX, S. 44; Bd. XCIV, S. 358; Bd. CV, S. 385. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 50.

<sup>3)</sup> N. Jahrb. f. Pharm. Bd. XIII, S. 218; Pharm. Centralbl. 1861, S. 32.

dem Thialdin, wenn Caprinaldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt wird (vgl. Caprinaldehyd 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 740).

**Thiochronsäure** nennt Hesse wegen der schwefelgelben Farbe ein durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Quadrichlorchinon entstehende Verbindung (s. 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 1054).

**Thiocinnol** syn. Sulfocinnamylwasserstoff, das Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ammoniakalische Lösung von Cinnamylhydramid (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 51).

**Thiocumol, Thiocumylwasserstoff**, ein durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cuminol entstehender Körper (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 251).

**Thiocyanmetalle** s. unter Schwefelcyan Bd. VII, S. 466.

**Thiocyanwasserstoffsäure** nennt Parnell ein Zersetzungsproduct des sogenannten Schwefelcyans durch Einwirkung von Kali (s. Bd. VII, S. 466).

**Thioformylsäure** nennt Limpricht <sup>1)</sup> eine wahrscheinlich der Thiacetsäure (Acetoxylsulfhydrat) homologe Verbindung, welche bei Zerlegung von ameisensaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff bei 200° bis 300° C. sich bildet. Dieser Körper, der immer nur in geringer Menge hierbei entsteht, bildet kleine durchsichtige Krystalle, die knoblauchartig riechen, sie lösen sich nicht in Wasser, lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren, schmelzen bei 120°C., sublimiren aber schon bei niedrigerer Temperatur. Die Krystalle lösen sich selbst in kochendem Kali wenig, sind unlöslich in Schwefelammonium, ihre weingeistige Lösung röthet nicht Lackmus, sie giebt mit essigsäurem Blei einen gelblichen, mit Silbersalz einen weisslichen Niederschlag; diese Niederschläge zersetzen sich leicht beim Erwärmen und schwärzen sich dann.

**Thiofucusol** nennt Stenhouse <sup>2)</sup> das dem Thiofurfurol analoge und sehr ähnliche Product, welches bei Behandlung von Fucusol in weingeistiger Lösung mit Schwefelwasserstoff entsteht; es giebt bei der trockenen Destillation ein Zersetzungsproduct das Pyrofucusol.

**Thiofurfol, Thiofurfurol**, nennt Cahours das Product, welches sich aus Furfuramid bei Behandlung der alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff bildet.

**Thiogen** nennt Corbet <sup>3)</sup> eine schneeweisse pulverige Substanz von 1,70 specif. Gewicht, die er bei Zersetzung von Schwefel auf elektrolytischem Wege erhalten haben will; sie soll der Salzsäure selbst den Wasserstoff entziehen (!?).

**Thiomelansäure** (von *θειον*, Schwefel und *μέλας*, schwarz) nennt Erdmann die schwarze Substanz welche sich beim Erhitzen von überschüssiger Schwefelsäure mit Alkohol bildet. Dieser schwarze

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 361. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIV, S. 288. — <sup>3)</sup> Froriep's Notiz 1833, Nr. 807.

Körper, dessen Bildung bei der Darstellung von Aether schon seit alten Zeiten bekannt war, ward früher für Kohle gehalten; Erdmann <sup>1)</sup> zeigte, dass dieser Körper eine zusammengesetzte schwefelhaltende Säure sei nach seinen Analysen entsprechend der Formel:  $C_{80}H_{24}S_3O_{20}$ ; Loose <sup>2)</sup> (der wie Erdmann meint ein ammoniakhaltendes Product analysirte) gab für die Zusammensetzung:  $C_{54}H_{20}O_{18}S_2$ . Diese Zusammensetzung stimmt auch genau genug mit der Formel  $C_{80}H_{31}O_{27}S_3$  oder  $C_{80}H_{24}O_{20}S_3 + 7HO$ , welche sich von der Formel von Erdmann nur durch die Elemente des Wassers (7 HO) unterscheidet.

Es ist nicht zu zweifeln, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol sich hier verschiedenartige Producte je nach der Dauer der Einwirkung und der dabei angewandten Temperatur und anderen Umständen bilden; auf der anderen Seite ist nicht nachgewiesen, dass die Producte nicht Gemenge seien. Um ein constantes Product zu erhalten soll man, nach Erdmann, 1 Thl. absoluten Alkohol mit 8 bis 10 Thln. Schwefelsäurehydrat in einem Sandbad bei 180° C. so lange erhitzen, bis die Masse nicht mehr flüssig ist und schwarze Klumpen bildet; diese Masse wird dann mit Wasser wiederholt zerrieben und ausgewaschen, so lange das Waschwasser noch auf Schwefelsäure reagirt. Die Substanz ist getrocknet eine schwarze steinkohlenartige matte im Bruch glänzende schwer zerreibliche Masse, die in Wasser unlöslich ist, frisch auf Lackmuspapier gebracht röthet sie es dennoch. Bei der trockenen Destillation wird sie zersetzt, es entweicht Wasser, Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und andere flüchtige Producte. Wird die frische nicht getrocknete Thiomelansäure mit Kalilauge gekocht, so bildet sich:  $2KO.C_{80}H_{24}S_3O_{20}$ , ein schwarzes der freien Säure ähnliches in Wasser kaum lösliches Salz. Auch beim Kochen der Säure mit essigsaurem Blei oder Chlorbarium bilden sich unter Entweichen von Essigsäure oder Salzsäure schwarze unlösliche Verbindungen, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Fe.

**Thionaphtalinsäure, Thionaphtyldithionsäure**, das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphthalin (s. Bd. V, S. 483).

**Thionaphtamsäure**, ein durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Naphtylnitrür entstehendes Product (s. Bd. V, S. 495).

**Thionessal, syn. Schwefelessal**, ein Product, welches sich bei der trockenen Destillation der aus Benzoylwasserstoff durch Schwefelammonium entstehenden Producte bildet (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 933).

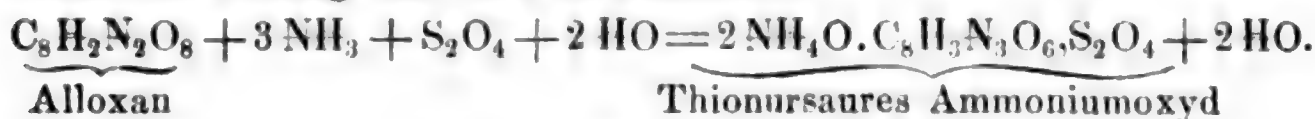
**Thionige Säuren.** Wenn die Schwefelsäuren im Allgemeinen als Thionsäuren (s. d. fgd. Art.) bezeichnet werden, so ist speciell die unterschweflige Säure als „monothionige“ Säure, die Unterschwefelsäure als „dithionige“ Säure zu bezeichnen (s. Bd. VII, S. 477).

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 291; Bd. XXI, S. 291; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 82. — <sup>2)</sup> Ebend. Bd. XXXII, S. 281; Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 619.

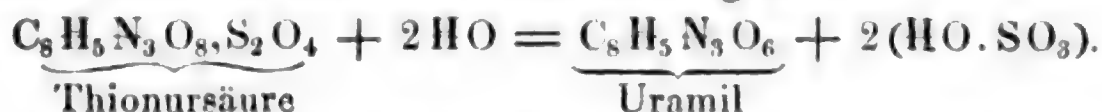


**Thionsäuren.** Diesen Namen gab Berzelius im Allgemeinen den sauren Oxyden des Schwefels (s. Bd. VII, S. 477).

**Thionursäure.** Zersetzungsproduct des Alloxans (1837) von Wöhler und Liebig <sup>1)</sup> entdeckt. Formel,  $C_8H_5N_3S_2O_{12}$ , vielleicht  $C_8H_5N_3O_8, S_2O_4$  oder  $2HO \cdot C_8H_3N_3O_6, S_2O_4$ . Dieser Körper bildet sich bei Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Alloxan; die Bildung lässt sich so betrachten:



Zur Darstellung von reiner Thionursäure zersetzt man das aus dem Ammoniaksalz durch Fällern erhaltene Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff, und dampft bei gelinder Wärme ab. Die Thionursäure bildet dann eine weisse aus Krystallnadeln bestehende luftbeständige Masse von sehr saurem Geschmack. Die Säure röthet Lackmus, sie löst sich leicht in Wasser; durch Kochen trübt sich die Lösung, indem sich Uramil abscheidet, während Schwefelsäure in Lösung bleibt.

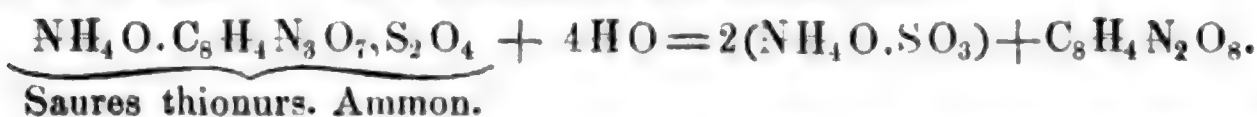


Die Thionursäure ist eine zweibasische Säure; die thionursauren Salze werden zersetzt durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure, beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Bildung von schwefligsaurem Kali.

**Thionursaures Ammoniumoxyd:**  $2NH_4O \cdot C_8H_3N_3O_6, S_2O_4 + 2HO$ . Dieses Salz wird direct aus Alloxan erhalten, indem man schwefligsaures Ammoniak mit überschüssigem kohlen-sauren Ammoniak und dann mit Alloxanlösung versetzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Sieden erhält, und dann krystallisiren lässt. Oder man versetzt Alloxanlösung mit überschüssiger schwefliger Säure, sättigt mit Ammoniak und kocht dann  $\frac{1}{2}$  Stunde. Das Salz krystallisirt beim Erkalten in vierseitigen Blättchen, die nach dem Trocknen perlmutterglänzend sind; sie lösen sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, und lassen sich unzer-setzt umkrystallisiren. Das trockene Salz färbt sich bei  $100^\circ C$ . unter Verlust des Krystallwassers roth.

Das Salz reducirt in wässriger Lösung aus seleniger Säure Selen, aus Silberlösung einen Silberspiegel. Mit überschüssiger Säure gekocht zersetzt das Salz sich in schweflige Säure und Uramil, welches letztere dann leicht weitere Umsetzungen erleidet.

Wird die Lösung des Salzes mit wenig Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt bei gelinder Wärme verdampft, so scheidet sich saures thionursaures Ammoniumoxyd:  $NH_4O \cdot HO \cdot C_8H_3N_3O_6, S_2O_4$ , in farblosen feinen Nadeln ab. Durch Kochen zerfällt das saure Salz leicht in schwefelsaures Ammoniak und Dialursäure:



**Thionursaurer Baryt.** Beim Fällern des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium scheidet das Barytsalz sich in weissen gallertartigen

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 268 u. 331.

Flocken ab, die allmählig krystallinisch werden, sie lösen sich leicht in Salzsäure.

Thionursaures Bleioxyd:  $2\text{PbO} \cdot \text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6, \text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz wird beim Versetzen der heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Blei in durchscheinenden gallertartigen Flocken gefällt; diese bilden nach dem Erkalten feine weisse oder rosenrothe zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich in verdünnter Salzsäure lösen. Bei der trockenen Destillation giebt das Salz Harnstoff und einen in grossen Blättern krystallisirenden Körper.

Thionursaurer Kalk krystallisirt aus der Mischung der heissen Lösungen von thionursaurem Ammoniak und salpetersaurem Kalk in feinen weissen seidenglänzenden Nadeln.

Thionursaures Kupferoxydul(?). Die heisse Lösung des thionursauen Ammoniaks giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen hellbraunen gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit löst, beim Erkalten aber wieder amorph niederfällt.

Thionursaures Zinkoxyd wird aus dem Ammoniaksalz durch Fällen als ein citrongelber krystallinischer schwer löslicher Niederschlag erhalten.

*Fe.*

Thionyl nennt Schiff das zweiatomige Radical  $\text{S}_2\text{O}_2$ , welches sich in der schwefligen Säure und ihren Derivaten annehmen lässt; die wasserfreie schweflige Säure ist dann Thionylxyd:  $\text{S}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$ , das von ihm aus schwefliger Säure und Phosphorchlorid und fractionirter Destillation erhaltene, von Carius aus Phosphoroxychlorid und schwefligsaurem Kalk dargestellte Chlorid ist Thionylchlorid:  $\text{S}_2\text{O}_2 \cdot \text{Cl}_2$  <sup>1)</sup>.

Thionylamid nennt Schiff das durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid neben Salmiak entstehende Product, wahrscheinlich  $\text{S}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_4\text{N}_2$  (s. Bd. VII, S. 591).

Thionylaminsäure nimmt Schiff in dem sogenannten wasserfreien doppelt-schwefligsauren Ammoniak (Sulfit-Ammon von Rose) an.

Thionylchlorid, das durch Einwirkung von wasserfreier schwefliger Säure auf Phosphorperchlorid entstehende Product, von Schiff und Carius untersucht (s. Bd. VII, S. 591).

Thiosalicol, Sulfosalicylhydrür, Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salhydramid (s. Bd. VII, S. 66).

Thiosinäthylamin, Thiosinnaphthylamin, Thiosinphenylamin, Abkömmlinge des Thiosinamins (s. d. Art.).

Thiosianamin, Senfölammoniak. Product der Einwirkung von Ammoniak auf Senfö (s. unter Allylrhodanür 2. Aufl. Bd. I, S. 575).

Thiotoluolsäure eine durch Reduction von Nitrotoluol mit schwefligsaurem Ammoniak erhaltene Säure (s. unter Toluol).

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 113; vergl. Carius, ebend. Bd. CVI, S. 328; Bd. CXI, S. 98.

**Thiovalerylsäure**, das Product der Einwirkung von Phosphorsulfid auf Valeriansäure.

**Thjorsâ-Lava** nennt Genth<sup>1)</sup> eine Lava vom Hekla, ein Gemenge der eigentlichen Lavagrundmasse mit Thjorsaut und Chrysolith, welche beiden Mineralien in einzelnen Höhlungen der Lavamasse krystallisirt sind. Die grauschwarze Lava, welche mit vielen Blasenräumen erfüllt ist, enthält Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Kalk und Magnesia als Hauptbestandtheil, weiter etwas Natron, Kali und Spuren von Mangan- Nickel- und Kobaltoxydul; die Resultate der Analysen entsprechen annähernd der Formel:  $(4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_3) + 5 (3 \text{ RO} \cdot 2 \text{ SiO}_3)$ ; R ist hier Fe Ca Mg Na K.

**Thjorsaut**. Ein in der Thjorsâ-Lava vorkommendes die Blasenräume ausfüllendes Mineral, welches Kieselsäure Thonerde und Kalk als Hauptbestandtheile, daneben Eisenoxyd, Natron und Kali nebst Spuren von Magnesia und Manganoxydul enthält; die Analyse entspricht der Formel:  $5 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3) + 2 (3 \text{ RO} \cdot 2 \text{ SiO}_3)$ ; R ist hier hauptsächlich Ca und Na. Der Thjorsaut bildet krystallinisch blättrige Massen, durchsichtig weiss ins Graue, spröde, glasglänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend; Bruch uneben ins Muschlige; specif. Gewicht = 2,688 bei 17° C.; Härte = 6. Er ist unlöslich in Salzsäure, schmilzt vor dem Löthrohr in dünnen Splittern.

Der Thjorsaut hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Skapolith einerseits und Barsowit und Bytownit andererseits; in jedem dieser Mineralien ist  $2 (3 \text{ RO} \cdot 2 \text{ SiO}_3)$  verbunden mit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ , im Skapolith mit  $4 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$ , im Thjorsaut mit  $5 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$ , und im Barsowit und Bytownit mit  $6 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$  (Genth<sup>2)</sup>. Fe.

**Thomäit**.  $\text{FeO} \cdot \text{CO}_2$  nach Mayer<sup>3)</sup>, welcher das als Lager in einer Schicht blauen fetten Thones am Bleisbach in der Nähe des Scheurner Steges im Siebengebirge vorkommende Mineral als neue Species aufstellte, weil er es im Gegensatz zum Eisenspath als quadratisch krystallisirend bestimmte. Es findet sich auch körnig, ist blass honiggelb, perlmutterartig glänzend, hat weissen Strich, das specif. Gewicht = 3,10 und wird vor dem Löthrohre schwarz und magnetisch. K.

**Thomsonit**, Comptonit, orthotomer und peritomer Kuphonspath, Triploklas, Scoulerit, Mesotyp zum Theil, Nadelstein zum Theil, Mesolith zum Theil, Ozarkit;  $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_3 + 3 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3) + 7 \text{ HO}?$  nach den Analysen des von Dumbarton in Schottland von Berzelius<sup>4)</sup>, von Gmelin<sup>5)</sup> desselben und des von Lochwinok in Schottland von Thomson<sup>6)</sup>, des von den Faröern nach Retzius<sup>7)</sup>, des von Elbogen in Böhmen nach Melly<sup>8)</sup>, des von Kaden in Böhmen nach F. X. M. Zippe<sup>9)</sup> und C. Rammelsberg<sup>10)</sup>, des von Dumbarton in Schottland nach demselben<sup>11)</sup>, des von den cyklopischen Inseln bei Catania in Sicilien nach Sartorius von

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 17. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 18. — <sup>3)</sup> Bergwerksfreund, Bd. VIII, S. 61. — <sup>4)</sup> Jahresber. 1852, S. 116. — <sup>5)</sup> v. Leonh. Handb. d. Mineralogie S. 208. — <sup>6)</sup> Dessen Outl. T. I, p. 315. — <sup>7)</sup> Berzel. Jahresber. 1824, S. 167. — <sup>8)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 511. — <sup>9)</sup> Verh. d. Ges. d. nat. Mus. in Böhmen 1836, S. 39. — <sup>10)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 286. — <sup>11)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 319.



Waltershausen<sup>1)</sup>, des von Magnet Cove in Arkansas nach L. Smith und G. J. Brush<sup>2)</sup>, des von Hauenstein in Böhmen nach Freissmuth<sup>3)</sup> und Rammelsberg<sup>4)</sup>, mit wechselndem Natrongehalt, wobei aber der Wassergehalt nicht ganz sicher festgestellt ist. Der Thomsonit krystallisirt orthorhombisch, und bildet gewöhnlich die Combination der Prisma  $\infty P = 90^\circ 40'$  mit den Quer- und Längsflächen und einem sehr stumpfen Querdoma am Ende, die Krystalle sind öfter zu fächer-, garben- und büschelförmigen Partien verwachsen, oder es zeigen sich nur kugelige, nierenförmige, knollige Gestalten mit rauher Oberfläche und stenglicher Absonderung. Das Mineral ist vollkommen spaltbar parallel den Quer- und Längsflächen, ist weiss bis farblos, grau, gelb bis roth, durchsichtig bis durchscheinend, glasartig, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, hat die Härte  $= 5,0$  bis  $5,5$  und das specif. Gewicht  $= 2,3$  bis  $2,4$ . Vor dem Löthrohre bläht und krümmt es sich und schmilzt zu weissem Email. In Salzsäure ist es löslich Kieselgallerte abscheidend. Nahe verwandt ist der magnesiahaltige Pikrothomsonit aus Toskana, welchen Bechi<sup>5)</sup> analysirte.

K.

Thon, *Argile plastique, Clay*, nennt man als Gebirgsart diejenigen lagerartigen mehr oder weniger festen bis zerreiblichen erdigen Massen, welche in Folge der Zersetzung der Feldspathe und der daraus hervorgehenden Kaolinbildung als sedimentäre Bildung entstanden und der Hauptsache nach aus Kaolin mit feinen Quarztheilchen bestehen, ausserdem durch verschiedenartige Beimengungen verunreinigt sind, und daher ausser den Hauptbestandtheilen Thonerde, Kieselsäure und Wasser, noch verschiedene andere Bestandtheile in geringen Mengen enthalten am häufigsten etwas Eisenoxyd. Hieraus ergiebt sich, dass trotz vieler Analysen keine bestimmten Mengen der Bestandtheile angegeben werden können und die Eigenschaften der Thone bis zum Lehm hinab sehr wechseln. Im Allgemeinen sind die Thone mehr oder weniger erdig und haben flachmuschligen bis ebenen oder unebenen Bruch. Sie sind weiss oder gefärbt, grau, gelb, roth, braun, grünlich, bläulich bis schwarz, häufig bunt, gefleckt, geadert, geflammt, streifig u. s. w. Sie sind glanzlos oder matt, werden bisweilen im Striche glänzend, sind undurchsichtig, mehr oder weniger milde, fühlen sich mehr oder weniger fettig an, hängen mehr oder weniger an der feuchten Lippe und erzeugen beim Anhauchen oder Befechten einen eigenthümlichen Geruch, den man als Thongeruch bezeichnet. Die Härte ist sehr gering, um 1 herum, und das specif. Gewicht  $= 1,8$  bis  $2,2$ . Mit Wasser angemacht, welches er in grosser Menge aufnimmt, wird er plastisch, um so mehr, je reiner er ist. Beim Trocknen zieht er sich zusammen, schwindet, rasch erhitzt zerspringt er. Er brennt sich hart und verändert dabei meist die Farbe, ist aber unschmelzbar. Mit Säuren braust er gewöhnlich nicht, von Schwefelsäure wird er mehr oder weniger zersetzt (s. S. 743).

Nach dem Grade der Reinheit und der damit zusammenhängenden Benutzung unterscheidet man wohl verschiedene Varietäten, welche

<sup>1)</sup> Dessen vulk. Gest. v. Sicilien u. Island S. 276. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 280. — <sup>3)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXV, S. 425. — <sup>4)</sup> Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 786. — <sup>5)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XIV, p. 63.

aber weniger scharf zu trennen sind, wie aus der Entstehung und Beschaffenheit des Gemenges hervorgeht. Zu den reineren Varietäten gehören der Porcellanthon, Pfeifenthon (*Pipe-Clay*), Töpferthon (*Argile figuline*, *Argile glaise*, *Potter's-Clay*), unreine mehr groberdige Thone, welche viel abschwemmbarer Quarzsand enthalten, nennt man Lehm (Leim, Leimen, Löss, *Loam*), solchen mit kohlig-bituminösen Theilen und unvollkommen schiefriger Absonderung Letten (Schwül), wenn er deutlich schiefrig abgesondert ist, Schieferthon (*Argile feuilleté*, *Slate Clay*, *Shale*), welcher häufig Glimmerschüppchen auf den schiefrigen Absonderungsflächen zeigt und oft Pflanzenabdrücke enthält (Kohlenschiefer, Kräuterschiefer). Wenn die kohlig bituminösen Theile sehr reichlich sind, wodurch die Farbe schwarz wird, nennt man solche Schiefer auch Brandschiefer (Kohlenstein, Dachstein, Schwül, *bituminous Shale*), weil sie beim Erhitzen bituminösen Geruch entwickeln und selbst mit Flamme brennen. Verwandt ist diesen der Zeichenschiefer oder die schwarze Kreide (*Schiste graphique*, *Black Chalk*), welcher sich im Feuer weiss bis roth brennt. Nach besonderen Beimengungen, die in grösserer Menge auftreten und die gewöhnlichen Eigenschaften zum Theil bedeutend verändern, unterscheidet man auch Mergelthon der viel kohlensauren Kalk enthält und daher mit Säuren stark braust, Eisenthon welcher viel rothen oder braunen Eisenoxyd beigemengt enthält, Gelberde (*Melinit*, *Argile ochreuse faune*) welche viel braunen oder gelben Eisenoxyd enthält und sich roth brennt.

K.

Thon. Mit diesem allgemeinen Namen bezeichnet man eine Menge in ihrer Zusammensetzung sehr von einander abweichender, erdiger in der Erdrinde sehr verbreiteter Massen, welche darin übereinstimmen, dass sie keine primitiven Gebilde, sondern durch die Zersetzung früher entstandener Mineralien gebildet sind, und entweder ganz aus kieselsaurem Thonerdehydrat bestehen oder dass dasselbe wenigstens den grössten Theil ihrer Masse ausmacht; physikalisch sind sie darin ähnlich, dass sie im feuchten Zustand eine mehr oder minder formbare bildsame oder plastische Masse darstellen, welche beim Trocknen zwar im Ganzen die ertheilte Form beibehält, aber kleiner wird oder schwindet, dann leicht zerreiblich und nicht mehr plastisch ist, welche beim Anhauchen einen eigenthümlichen Geruch den Thongeruch zeigt, Wasser stark anzieht, daher bei Berührung mit der feuchten Zunge daran haftet, mit mehr Wasser angerührt sich zu einem Brei oder Schlamm vertheilt, aus dem sich die festen Theile ihrer grossen Feinheit halber nur sehr langsam absetzen. Bis zu 100° C. können die Thone erwärmt werden, ohne Vertheilbarkeit in Wasser zu verlieren. Werden sie aber bis 200° und 300° C. erhitzt, so schwinden sie noch mehr, sie werden dichter, erlangen mehr Zusammenhang, und wenn sie auch dann noch poröse Massen bilden, welche das Wasser durchsickern lassen, so zerfallen und zergehen sie darin doch nicht mehr. Die nur aus kieselsaurem Thonerdehydrat bestehenden Thone schmelzen bei keiner im Ofenfeuer zu erzeugenden Hitze, wohl aber vor dem Knallgasgebläse zu glasähnlichen Schlacken; diejenigen welche nur sehr wenig fremde Beimengungen enthalten die sogenannten feuerfesten Thone sind ebenfalls kaum schmelzbar diejenigen dagegen, welchen viel Kalk, Eisenoxyd u. s. w. beigemengt ist schmelzen leicht zu Schlacken. Durch heftiges Feuer werden die Thone so hart, dass

sie von Stahl nicht mehr geritzt werden, und beim Schlagen mit dem Stahl Funken geben. Durch die Hitze werden sie je nach Zunahme derselben dichter, minder porös, härter und klingender, und ziehen sich mehr und mehr zusammen; jeder Thon schwindet um so stärker, je höher die Temperatur war (Wedgwood's Pyrometer VI, 714), der man ihn aussetzte oder je länger sie einwirkte, um  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{10}$  seiner linearen Ausdehnung. Laurent <sup>1)</sup> hat aber gezeigt, dass wenn man den Kaolinthon, nach dem Erhitzen auf verschiedene Temperaturgrade, pulvert und in diesem Zustande sein specifisches Gewicht ermittelt, dasselbe fort und fort zunimmt, bis derselbe einer Dunkelrothgluth ausgesetzt war, bei heftigerem Erhitzen aber das specifische Gewicht wieder geringer wird.

Er fand das specifische Gewicht von Kaolinthon bis 100°C. erhitzt = 2,47, bis 150°C. 3,53, bis 300°C. 2,65, bis zur Dunkelrothgluth 2,70, nach heftigem Rothglühen 2,64, nach längerer Weissgluth 2,50 und 2,48. Bei 100°C. geht nur ein kleiner Theil des Hydratwassers verloren, und der Thon behält die Eigenschaft, mit Wasser eine plastische Masse zu bilden.

Die wichtigsten chemischen Eigenschaften der Thonarten sind: ihre Unlöslichkeit in verdünnter Salpeter- und Salzsäure, die Säure zieht aber leicht fremde Gemengtheile wie Eisen, kohlensauren Kalk und Magnesia aus, die durch Entwicklung von Kohlensäure dann häufig ein Brausen beim Uebergiessen mit der verdünnten Säure veranlassen. Mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure angerührt und bis zum Abrauchen der concentrirten Säure erhitzt, wird der Thon zersetzt, die Thonerde und etwas Kieselerde gelöst, der grössere Theil der letzteren ausgeschieden. Diese Kieselerde ist jedoch in kohlensaurem Natron löslich. Hierdurch vermag man den Thon von dem etwa beigemengten feinen Sand, auch dem noch unzersetzten Feldspath zu scheiden, da letztere durch Schwefelsäure und Kalilauge unangegriffen bleiben.

Kaustische Kalilauge löst den Thon ebenfalls jedoch sehr langsam und nur bei grossem Ueberschuss des Lösungsmittels und sehr andauerndem Kochen. Der stark geglühte Thon ist weder in Schwefelsäure noch in Kalilauge löslich, wird er aber nur soweit erhitzt dass er nur das Wasser verliert, aber nicht im Geringsten sintert, so ist er leichter als vorher in Schwefelsäure löslich, weil er besser von derselben durchdrungen wird und der Wassergehalt die Säure nicht verdünnt (s. Alaun 2. Aufl. Bd. I, S. 394).

Wenn man die Thonarten chemisch untersuchen will, kann man entweder den Zweck vor Augen haben, das Verhältniss aller Bestandtheile zu ermitteln, welche sich darin vorfinden, und man bestimmt alsdann den Wassergehalt der bei 100°C. getrockneten Probe durch schwaches Glühen, schliesst einen Theil der Probe durch Schmelzen mit einem Gemisch von kohlensaurem Natron und Kali auf, und bestimmt die einzelnen Bestandtheile nach den bei Aluminium Bd. I, S. 620 gegebenen Vorschriften; einen anderen Theil schliesst man zur Bestimmung der Alkalien mit Flusssäure auf. Oder man wünscht zugleich bei der Analyse zu erfahren, in welcher Verbindung die einzelnen Körper in dem Thone enthalten sind. In diesem Falle trocknet

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 96.



man eine grössere Menge Thon bei 100° C. Eine gewogene Menge wird bis zum schwachen Glühen erhitzt um das Hydratwasser zu bestimmen. Eine zweite grössere Portion vertheilt man in Wasser und schlämmt so lange, bis nur noch die grösseren Körner in dem Gefässe zurückbleiben, diesen Rückstand bezeichnet man als Streusand. Das was sich zuerst aus dem nochmals aufgeführten Schlammwasser absetzt, wird nach mehrmaligem Abschlämmen wieder ein ziemlich gleichförmiges Korn zeigen und als Staub bestimmt werden können. Da die eigentliche Thonsubstanz die kieselsaure Thonerde sehr lange in Wasser suspendirt bleibt, kann man meist noch eine dritte feinere Sorte Sand aus dem Schlemmwasser durch vorsichtiges Abziehen sondern; man pflegt diesen als feinsten Sand zu bezeichnen. Es ist nicht selten, dass dieser in seiner Zusammensetzung sich wesentlich von dem gröberen Sande unterscheidet, indem ersterer häufig fast aus reinem Quarz besteht, letzterer wesentlich aus zerriebenem Feldspath ähnlichem Gestein. Man kann daher veranlasst sein, besondere Analysen der einzelnen Schlammproducte anzustellen. Bei diesem Schlämmen ist die Anwendung des Hebers mit aufwärtsgebogenen Enden (s. Bd. VII, S. 341) dringend zu empfehlen.

Eine dritte Probe übergiesst man mit einer etwa 5 Proc. Kalihydrat enthaltenden Lösung und kocht nur einige Minuten um die freie Kieselsäure zu lösen, welche selten in den Thonen fehlt. Man verdünnt mit mehr Wasser, lässt absetzen, bringt den Rückstand auf ein Filter, glüht und wiegt denselben. Der gefundene Verlust entspricht der Kieselerde, die sich aus Silicaten ausgeschieden im freien Zustand in dem Thon befand, und dem Hydratwasser. Eine andere Probe reinigt man auf gleiche Weise von freier Kieselsäure, bringt das Unlösliche aber nicht auf ein Filter, sondern trennt es von der Kalilauge durch Abziehen der Flüssigkeit mittelst eines Hebers und mehrmaliges Uebergiessen mit heissem Wasser, Absetzen des unlöslichen Rückstandes und Abziehen des Wassers. Dann giesst man verdünnte Salzsäure darauf und digerirt. Die Flüssigkeit giesst man durch ein Filter, wäscht den Rückstand aus. In jener bestimmt man Kalk, Eisen und Magnesiumgehalt, dieser besteht aus eigentlicher Thonsubstanz und etwa beigemengtem Gesteinpulver. Man schüttet ihn von dem getrockneten Filter in eine Platinschale, indem man Sorge trägt, möglichst wenig an den Filter haften zu lassen, verbrennt dieses, giebt die Asche ebenfalls in die Platinschale und fügt hier concentrirte Schwefelsäure hinzu, mit der man längere Zeit zum langsamen Abkochen der Säure erhitzt, bis nur noch wenig Säure unverdampft geblieben ist. Nach dem Erkalten setzt man mehrmals Wasser zu, und zieht die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Rückstandes mit einem Heber ab, so oft bis jenes nicht mehr sauer reagirt. Dann übergiesst man mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron und kocht einige Zeit damit. Diese löst die Kieselsäure auf, welche durch die Schwefelsäure aus der Thonsubstanz abgeschieden wurde, indem sie die Thonerde löste. Thonerde und Kieselerde werden unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln aus ihren Lösungen abgeschieden und bestimmt. Der jetzt gebliebene Rückstand ist unlösliches Gesteinpulver. Dass er keinen unzerlegten Thon mehr enthalte, erkennt man leicht unter dem Mikroskop. Sollte dies der Fall sein, so müsste die Behandlung mit Schwefelsäure und Soda nochmals wiederholt werden ehe man glüht.

Mit Kali geschmolzen liefert Kaolinthon bei Anwendung von 3 Thln. Kalihydrat eine teigige, mit 8 und 10 Thln. Kalihydrat eine sehr flüssige Masse. Je mehr Kali angewandt wurde, um so mehr Thonerde und Kieselerde löst Wasser aus der geschmolzenen Masse. Es bleibt jedoch stets unlösliches Thonerde-Kali zurück. Beim Rothglühen wirkt kohlensaures Natron nur wenig auf Kaolinthon ein und Wasser entzieht der Masse, welche bei dieser Temperatur nicht schmolz, fast nur Natron; wird aber die Hitze bis zur Weissgluth gesteigert so erhält man dasselbe Resultat, wie beim Schmelzen mit Kalihydrat (Berthier).

Die Thonarten sind alle entstanden durch Zersetzung, Verwitterung von Gesteinen, welche neben anderen Silicaten kieselsaure Thonerde enthielten<sup>1)</sup>, die reineren durch Zersetzung von Feldspath und diesem ähnlichen Mineralien Albit, Spodumen, Porcellanspath u. s. w., welche als Gemengtheile der verbreitetsten Gesteine Granit, Gneuss, Syenit, Pegmatit, Porphyr vorkommen, indem Wasser kieselsaures Alkali ausgezogen hat. Neben dem kieselsauren Thonerdehydrat enthalten aber alle Thonarten noch grössere oder geringere Mengen von Silicaten anderer Erden und der Alkalien, meist freie Kieselerde, unzersetzte Theile der Gesteine woraus sie entstanden, Quarz, Glimmer, Eisenoxyd u. s. w., auch sind Schwefelkiese und organische Materien häufig vorhanden. Manche Thonarten finden sich noch an der Stelle, wo sie sich bildeten, zum Theil eingeschlossen von den Gesteinen denen sie ihren Ursprung verdanken. Waren diese frei von Eisen und enthalten die Thone neben der aus kieselsaurem Thonerdehydrat bestehenden plastischen Masse nur geringe Mengen anderer Silicate, Quarz und unzersetztes Gestein, welche letzteren sich durch Schlemmen leicht trennen lassen, so erhält man einen im Ofenfeuer weissbleibenden unschmelzbaren Thon, welchen man Kaolin oder Porcellanthon nennt.

Viel häufiger sind die zersetzten Gesteine durch Wasserfluthen angerührt und aufgeschlemmt worden. Oft war dies die Veranlassung, dass sich der plastischen Thonmasse bei ihrem Absetzen an anderen Orten gleichzeitig aufgeschlemmte Substanzen wie Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk, Magnesia, Sand u. a. beimengten, bisweilen aber auch das Mittel die plastische aus kieselsaurem Thonerdehydrat bestehende Masse von Beimengungen unzersetzten Gesteintheilen, Quarz u. s. w. zu befreien, indem sie ihrer feinen Vertheilung halber länger suspendirt blieb als die gröberen Gemengtheile, selten ist sie aber dann frei geblieben von wenn auch geringem Gehalt an Eisen, was sie zu der Fabrication von farblosem Porcellan ungeeignet macht. Dagegen pflegt solcher Thon sehr feuerfest sich zu beweisen, während ein beträchtlicher Eisenoxydul- und Kalkgehalt die Masse leicht schmelzbar macht.

Brogniart theilt die Thonarten in folgende vier Klassen:

- 1) feuerfeste Thone, Porcellanerde (Kaolin) und plastischer Thon,
- 2) schmelzbare Thone, gemeiner Töpferthon, Walkererde,
- 3) kalkige oder aufbrausende Thone, Mergel, die mehr sandhaltigen Lehme,
- 4) ocherige Thone, Röthel, Bolus, Oker.

<sup>1)</sup> Forchhammer, Pogg. Annal. Bd. XXXV, S. 331. — Brogniart und Malaguti, ibid. Bd. LX, S. 89. — Bischof, G., Lehrb. d. phys. u. chem. Geolog. Bd. I, S. 816. — Ludwig, Jahresb. v. Liebig u. Kopp, 1851, S. 831 u. G. Bischof, ibid. S. 680 und Pagels, ibid. 1858, S. 766.

**Kaolin oder Porcellanerde.** Wie schon erwähnt, findet sich diese Thonart häufig noch an der Lagerstätte, wo sie gebildet wurde, durch Zersetzung von Feldspath und ihm ähnlich zusammengesetzten Mineralien entstanden. An einzelnen Stellen hat sich in den Graniten und granitverwandten Gesteinen bisweilen der Feldspath sehr angehäuft, und diese scheinen der Umwandlung in Kaolin am meisten zugänglich. Der Feldspath wird durch die Einwirkung von Wasserdampf unter hohem Druck in Alkalisilicat und basisch-kieselsaures Thonerdehydrat zerlegt (Forchhammer), unter dem Einfluss des galvanischen Stromes erfolgt diese Trennung leichter<sup>1)</sup> (Brogniart und Malaguti).

Struve<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass mit Kohlensäure gesättigtes Wasser unter hohem Druck die meisten Doppelsilicate schnell zerlegt und auf diesen Einfluss müsste wohl am häufigsten die Bildung der Thone zurückzuführen sein.

Aus 1 At. Feldspath =  $\text{KO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_3 = \text{KO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_3$ , bildet sich unter Hinzutritt von 2 Aeq. Wasser = 1 Aeq. basisch kieselsaures Thonerdehydrat =  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 2\text{HO}$  und 1 Aeq. saures kieselsaures Kali,  $\text{KO} \cdot 3\text{SiO}_3$ , welches unlöslich in Wasser ist. Aber drei Atome hiervon geben bei Vorhandensein einer geringen Wassermenge 1 Aeq. Kieselsäure ab, welche dem kieselsauren Thonerdehydrat beigemengt bleibt, während ein der Formel  $3\text{KO} \cdot 8\text{SiO}_3$  entsprechendes Kalisalz gelöst und ausgewaschen wird. Der Natronfeldspath (Albit) zersetzt sich auf gleiche Weise, nur zerfällt das kieselsaure Natron der Formel  $\text{NaO} \cdot 3\text{SiO}_3 = \text{SiO}_3 + (\text{NaO} \cdot 2\text{SiO}_3)$  gemäss, veranlasst also eine grössere Beimengung von Kieselerde zu der plastischen Thonmasse. Die sich ausscheidende Kieselerde ist aber in viel Wasser löslich, kann also bei Anwesenheit von viel Wasser selbst ausgewaschen werden. Diese lösliche Kieselsäure hat offenbar die Bildung von Opal und Halbopal in der Obernzeller Porcellanerde bei Passau und wohl auch die des sogenannten Knollensteines in der Haller Porcellanerde veranlasst (Wagner). Kohlensäure zersetzt die verdünnten Lösungen der kieselsauren Alkalien und scheidet Kieselerde ab, wo daher das Wasser zugleich Kohlensäure zuführte, kann sehr viel mehr Kieselerde abgeschieden worden sein. Daher mag es denn auch rühren, dass man in ein und demselben Kaolinlager an der einen Stelle eine weit kieselsäurereichere Ablagerung als an der anderen Stelle findet. So wies Berthier in dem thonigen Theil des Kaolins von Limoges 43 Proc. Kieselerde auf 40 Proc. Thonerde nach, während in späteren Jahren Brogniart und Malaguti in demselben Kaolinlager auf 42 Proc. Kieselerde nur 34 Proc. Thonerde in der abgeschlemmten Thonmasse fanden.

Wo der Feldspath in dem zersetzten Gestein vorwaltete oder fast allein die Masse ausmachte, ist der thonige Rückstand nur wenig mit anderen Theilen gemengt und bildet eine thonige bildsame Masse, aus der sich wenig gröbere Theile beim Schlemmen absetzen. Man nennt solchen Kaolin den thonigen, er ist der werthvollste aber auch seltenste. Er ist sehr bildsam und hinterlässt beim Schlemmen bisweilen nur 3 Proc. gröberer Bestandtheile, bisweilen auch 12 und 15 Proc.

<sup>1)</sup> Delesse, Bull. géolog. [2.] T. X, p. 256. — Liebig u. Kopp, Jahresber. 1854, S. 890. — <sup>2)</sup> Die künstl. Mineralwasser. Dresden. 1824 u. 1826 — Bunsen, Journ. für prakt. Chem. Bd. XII, S. 156.



Wo die Zersetzung minder vollendet ist, also noch unzersetzte Feldspathkörner der bildsamen Masse eingemengt sind, das Gestein mehr Quarz in feineren Körnern enthielt, lässt sich die thonige Masse von der sandigeren durch Schlemmen trennen, man nennt diese Sorte den sandigen Kaolin. In dem von Limoges sind 16 Proc. unzersetzter Feldspathkörner gefunden. Man erhält aus dieser Sorte mehr als 50 bis 60 Proc. geschlemmten Kaolinthon. Sind die Feldspath- und Quarzkörner grob, der zersetzte Feldspath der Masse nach geringer, so nennt man den Kaolin grandig (*caillouteux*). Durch Schlemmen lässt sich aber auch aus diesem eine vortreffliche bildsame Thonmasse gewinnen, die oft freilich nur  $\frac{1}{5}$  des Gewichtes der gegrabenen Masse beträgt, zuweilen jedoch auch mehr als die Hälfte. Wo Glimmer und eisenhaltige Silicate in dem Muttergestein vorhanden waren, sind diese häufig durch Wasser- und Kohlensäure-Einwirkung ebenfalls zerlegt, der Eisengehalt stört dann die Anwendung der Masse zu farblosem Porcellan, beträgt aber oft nicht so viel, dass dadurch die Unschmelzbarkeit im Ofen viel beeinträchtigt würde.

Durch das Schlemmen allein erhält man nie das reine eindrittelsaure kieselsaure Thonerdehydrat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 2\text{HO}$ , dem die procentische Zusammensetzung:

Kieselerde	=	39,5
Thonerde	=	44,8
Wasser	=	15,7

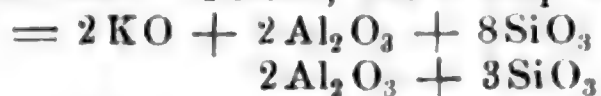
entspricht, man findet wegen unvollständiger Zersetzung des Feldspathes stets Alkali in beträchtlicher Menge. Dies weisen folgende Analysen nach:

	Kaolin von				
	St. Yrieux.	Nièvre.	Bretagne.	China.	Cornwall. <sup>1)</sup>
Kieselerde	48,0	49,0	48,0	50,5	47,06
Thonerde	37,0	36,0	36,0	33,7	36,47
Kali	2,5	1,6	2,0	1,9	3,16
Wasser	13,1	12,6	13,0	11,2	12,05

Ausserdem enthält die Masse meist Kieselerde aus den kieselsauren Alkalien abgeschieden, diese ist in verdünnter Kalilauge löslich kann daher hiermit ausgezogen werden, da diese Flüssigkeit bei Verdünnung und kurzer Behandlung in der Siedhitze die basisch-kieselsaure Thonerde nicht angreift. Brogniart und Malaguti und nach ihnen die meisten Chemiker, welche sich mit Untersuchung der Kaoline beschäftigt haben, behandeln die geschlemmten Massen, wobei unzersetztes Gestein und Quarz der Hauptmasse nach zurückgeblieben ist, mit verdünnter Salzsäure, welche das basische Thonerdesilicat nicht angreift, um mit dem eingesickerten Wasser eingedrungene Kalksalze u. s. w. zu entfernen, kochen dann die Masse ein bis zwei Minuten mit Kalilauge von 1,075 specif. Gew. (20 Proc. Kali), um die lösliche im freien Zustand bei Zersetzung der Gesteine abgeschiedene Kieselerde aufzulösen, und waschen den Rückstand sorgfältig aus. Erhitzt man den Rückstand alsdann mit concentrirter Schwefelsäure, bis diese abraucht, so löst die-

<sup>1)</sup> Ritter, Dissert. über d. Ultramarin. Göttingen, 1860; Jahresb. v. Liebig u. Kopp, 1860, S. 737 Anmerk.

selbe Thonerde und die Alkalien auch Magnesia und geringe Mengen von Kalk, wenn solche vorhanden sind, die abgeschiedene Kieselsäure bleibt aber neben dem unzersetzten Gestein und Quarz in einem Zustand zurück, wo sie sich leicht durch Kalilauge lösen lässt, aus der man sie dann auf die bekannte Weise bestimmt. Bei Untersuchung von 30 Sorten Kaolin aus allen Weltgegenden nach der angegebenen rationellen Analyse hat man auf diese Weise in 18 Proben das Verhältniss der Thonerde zu der Kieselerde und dem Wasser genau der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 2\text{HO}$  entsprechend gefunden, in 24 Proben kommen 2 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Thonerde, in 10 Proben ist der Kieselerdegehalt grösser als dem Verhältniss von gleichen Aequivalenten Kieselerde und Thonerde entspricht. Dass in diesen letzteren Fällen Silicate, welche eine andere Zusammensetzung als Feldspath besaßen, verwitterten, ist nicht wahrscheinlich, ob aber die frei abgeschiedene Kieselsäure durch spätere Einflüsse vielleicht schwer löslich in Kalilauge geworden, wozu eine mässige Erhitzung genügt haben könnte, oder ob die Zersetzung des Feldspathes etwa in abweichender Form vor sich gegangen, möchte nicht zu entscheiden sein. Gesetzt, aus 2 Aeq. Feldspath



wären abgeschieden



so wären entstanden



welche durch Wasser und Kohlensäure unter Abscheidung löslicher Kieselerde zerlegt und ausgewaschen werden konnten. Die Formel  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_3$  entspricht sechs der obengenannten Analysen.

Die Analyse derselben Kaoline nach dem Schlemmen ohne vorherige Entfernung der freien Kieselerde durch Kalilauge haben Malaguti zu Aufstellung der Formeln:



veranlasst.

Fresenius stellt für den thonigen Theil der von ihm untersuchten Thone aus dem Herzogthume Nassau die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 + 2\text{HO}$  auf<sup>1)</sup>.

Die Untersuchung der Steinmark, Halloyt oder Halloysit<sup>2)</sup>, Lenzinit und Smectit genannten Mineralien hat Zahlen ergeben, welche man durch die Formeln:



Der geringe Kaligehalt der Kaoline beraubt sie der Eigenschaft, im Ofenfeuer ganz unschmelzbar zu sein.

Die wichtigsten Fundorte der Porcellanerde in Deutschland sind: Morl und Trotha bei Halle an der Saale, aus Porphyr entstanden; bei Stollberg, Diendorf bei Wegscheid in Niederbayern häufig Passauer Porcellanerde genannt, aus Gneus, nach Fuchs aus Porcellanspath entstanden; zu Seilitz bei Meissen in Sachsen aus Porphyr gebildet. Die

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 80.

<sup>2)</sup> Eine nicht oder wenig plastische Masse, wahrscheinlich entstanden durch Zersetzung von Pegmatit zu Houscha bei Bayonne in Masse vorkommend.

<sup>3)</sup> Salvétat, Leçons de Céramique 1857, Paris, T. I, p. 262.

frühere Fundstelle zu Aue bei Schneeberg ist erschöpft. In Oesterreich liefern besonders Beuditz in Mähren, Zettlitz bei Carlsbad, Prinzdorf in Ungarn die Porcellanerde.

Für Frankreich sind von der grössten Bedeutung die Lager zu St. Yrieux bei Limoges aus zersetztem Gneus, für England St. Austle in der Grafschaft Cornwall aus Granit gebildet. Der Cornishstone der Potteriedistricts in England ist halb verwitterter Pegmatit. Die dänische Insel Bornholm liefert eine gute Porcellanerde aus verwittertem Gneus entstanden <sup>1)</sup> (s. die Tabelle auf folgender Seite).

Feuerfester oder plastischer Thon, Pfeifenthon, Kapselthon, Steingutthon. Diese Thonarten sind von ihrem Bildungsort weggeschwemmt daher selten eisenfrei, aber der Eisengehalt darf auch nicht hoch steigen, sonst verlieren sie die geschätzteste Eigenschaft der Unschmelzbarkeit. Sie sind höchst plastisch, verschieden gefärbt, brennen sich aber im Feuer weiss oder gelblich, sie werden zu Steingut, Fayence, Pfeifen, Porcellankapseln, Tiegeln verarbeitet. Alle diese Thone enthalten geringe Mengen von Alkali, auf welches mit Unrecht bei den Analysen wenig oder keine Rücksicht genommen zu werden pflegt, da durch eine geringe Menge desselben häufig die Unschmelzbarkeit dieser Thone sehr beeinträchtigt wird. Sie steht übrigens auch in keiner bestimmten Beziehung zu dem Verhältniss des Gehaltes an Kieselerde und Thonerde. Weder die kieselreichsten noch die thonerdereichsten sind die feuerfesten, besonders letztere sind zwar meist fest, selbst im heftigsten Feuer nicht zu Schlacke schmelzbar, erweichen und verdrücken sich aber im Feuer und sind unbrauchbar wenn zugleich Säuren auf sie einwirken, die kieselerdereichsten sind aber häufig namentlich wenn Kalk Soda und Metalloxyde damit zusammenzuschmelzen Gelegenheit haben keineswegs die haltbarsten. Es mag dies wohl darin liegen, dass wenn in den thonigen Massen viel fein vertheilte Kieselerde enthalten ist, diese leichter mit zugeführten Basen Glas bildet als die kiesel-saure Thonerde. Bischof<sup>2)</sup> empfiehlt deshalb die Thonarten auf ihre Feuerfestigkeit zu prüfen, indem man sie mit Quarzpulver in verschiedenem Verhältniss gemengt der Rothgluth aussetzt. Auch dies Verfahren giebt nur bei ganz gleichmässiger Behandlung einen Anhalt, wird aber sehr trügerisch, wenn nicht ganz gleichmässige Hitze erzielt wird, oder dieselbe länger oder kürzer einwirkt.

Die feuerfesten Thone sind nicht gerade sehr verbreitet auf der Erdrinde, aber an einzelnen Stellen in mächtigen Lagern angehäuft. Sie finden sich zumeist in der Tertiärformation die Kreide überlagernd, bisweilen im Kohlengebirge. Als wichtigste Fundstellen sind zu nennen Coblenz und Cöln, Lautersheim und Valendar am Rhein, welche zur Verfertigung des feinen Steingutes zu Metlach, Vaudrevanges und Sarrequemines dienen. Amberg und Kemnath in Bayern, Wiesloch in Baden, Grossalmerode in Hessen zu den berühmten Tiegeln gebraucht, Hubertusburg in Sachsen, Bunzlau in Schlesien, Krems in Oesterreich,

<sup>1)</sup> Ebelmann u. Salvétat, 1851, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 487.

<sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 54 u. Bd. CLXI, S. 208 u. 291, auch Assmus Berggeist 1859, Nr. 39 u. 40. — Wagner's Jahresber. 1859, S. 308 u. Kerl, Handb. d. Hüttenkunde, Bd. I, S. 134, auch ferner Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 121 u. Bd. CLXIV, S. 52, 116 u. 374, ferner C. Otto's Probirung Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 193.



Nr.	Fundorte.	Gesamte Kieselerde	Freie Kieselerde.	Thonsubstanz.			In verdünnten Säuren löslich.			Unlöslicher Rückstand.
				Kieselerde.	Thonerde.	Wasser.	Kalk, Magne- sia, Kali.	Kalk, Magne- sia, Natron.	Eisen und Magnesia.	
1	Limoges . . . . .	42,07	10,98	31,09	34,65	12 17	1,33	—	Spur	9,76
2	Louhossoa bei Bayonne . .	43,12	Nicht	getr.	33,00	23,00	—	0,50	"	—
3	Pieux bei Cherbourg . . .	42,31	2,43	39,88	34,51	12,09	1,39	—	"	9,67
4	Mercas (Ariège) . . . . .	27,22	nicht	getr.	20,00	9,03	1,24	—	0,48	42,00
5	Mende (Lozère) . . . . .	35,61	nicht	getr.	22,33	9,70	4,32	—	3,37	24,64
6	Clos de Madame (Allier) . .	39,91	2,67	37,24	36,37	12,94	1,80	—	Spur	8,96
7	Chabrole Puy d. Dome . . .	32,93	7,79	25,14	29,88	10,73	1,56	—	"	24,87
8	Breage (Cornwallis) . . . .	46,63	1,27	45,36	24,06	8,74	0,60	NaO Spr.	"	19,65
9	Plymton (Devonshire) . . .	44,26	10,19	34,07	36,81	12,74	1,55	—	"	4,30
10	Chinsi (Insel Elba) . . . . .	45,03	1,16	43,87	32,24	11,36	3,21	—	"	8,14
11	Bourgmanero (Piemont) . . .	23,94	6,62	17,32	21,14	7,42	—	—	1,23	48,00
12	Fretto bei Chios . . . . .	37,07	nicht	getr.	25,28	6,64	6,33	—	Spur	24,64
13	Rama bei Passau . . . . .	42,15	9,71	36,77	37,08	12,83	2,85	Spur	0,56	4,50
14	Auerbach bei Passau . . . .	32,48	7,13	25,35	29,45	10,50	1,13	—	Spur	26,42
15	Diendorf bei Hafnerzele . . .	28,61	7,17	21,44	25,75	9,60	1,57	—	"	34,44
16	Aue bei Schneeberg . . . . .	35,98	1,76	34,22	34,12	11,09	0,69	—	"	18,00
17	Kaschna bei Meissen . . . . .	29,42	1,82	27,60	25,00	9,80	0,71	—	"	33,52
18	Seilitz bei Meissen . . . . .	40,78	9,10	31,68	34,16	12,10	0,60	NaO Spr.	"	12,33
19	Schletta bei Meissen . . . . .	39,10	0,67	38,48	20,92	7,26	3,98	—	1,31	27,50
20	Morl bei Halle . . . . .	26,10	4,44	21,66	22,50	7,55	—	—	Spur	43,84
21	Sosa bei Johannegeorgen- stadt . . . . .	45,07	nicht	getr.	38,13	9,69	1,80	—	—	5,53
22	Zetlitz bei Carlsbad . . . . .	38,98	4,95	29,03	26,66	9,55	1,13	—	—	28,63
23	Münchshoff bei Carlsbad . . .	44,12	2,40	41,72	40,61	13,56	0,95	—	—	0,74
24	Prinzdorff in Ungarn . . . .	26,76	1,00	25,76	15,17	5,22	1,83	—	0,56	50,40
25	Bornholm in Schweden . . . .	38,57	7,04	31,53	34,99	12,52	0,54	0,93	—	13,36
26	Risanski in Russland . . . . .	29,30	nicht	getr.	47,83	22,23	—	0,68	Spur	—
27	Oporto in Portugal . . . . .	40,62	3,72	36,90	43,94	14,62	—	—	—	0,11
28	Sagadelos in Gallizien . . . .	43,25	6,48	36,77	37,38	12,83	0,88	—	Spur	5,64
29	Wilmington (Delaware) . . .	32,69	12,23	20,46	35,01	12,12	1,14	0,72	"	22,81
30	Newcastle (Delaware) . . . .	29,73	9,39	20,34	25,59	8,94	—	—	—	34,99
31	China . . . . .	13,72	nicht	getr.	9,80	2,62	KO 3,08	—	0,43	68,18
32	Pfeifenthon von Hilscheid <sup>1)</sup>	77,03	1,39	18,69	14,06	5,17	1,26	Ca O, u. Mg O	1,35	56,95
33	" " Bendorff . . . . .	75,44	1,06	26,98	17,09	4,71	0,52	0,79	1,13	47,40
34	" " Baunsbach . . . . .	62,78	1,05	45,53	25,48	6,65	2,51	0,83	1,25	16,20
35	" " Grenzhausen . . . . .	68,28	0,91	37,74	20,00	6,39	2,35	1,13	1,78	29,63
36	" " Ebernahn . . . . .	64,80	0,98	45,53	24,47	6,72	0,29	1,95	1,72	18,29
37	Feuerfester Thon i. Elsass . .	64,32	—	—	19,18	7,89	4,03	2,54	1,76	34,70
38	Töpferthon bei Augsburg . . .	65,16	—	33,89	14,68	13,15	—	1,01	4,63	31,89

<sup>1)</sup> Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 65. Pharm. Centralbl. 1852, S. 954. Diese Thone werden meistens gemischt zu Fayence und Töpferwaare benutzt. Sie enthalten neben den oben angeführten Bestandtheilen noch Spuren von Manganoxydul, Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, und organische Bestandtheile.

in Frankreich Abondaut bei Dreux (Eure et Loire), Belin (Ardenne) zu Douai zu Fayence, Forges (Seine inférieure), zu Glashäfen gebraucht, Malaise (Haute Vienne), sehr unschmelzbar, ebenso Montereau (Yonne), in England Devonshire und Stourbridge.

Unter dem Namen Bleichererde, *China Clay*, wird den Papierfabriken ein Pfeifenthon mit geringem Gehalt von Kalk und Magnesia, und bis zu 3 Proc. Eisenoxyd verkauft (Müller).

Die schmelzbaren Thonarten. Der gewöhnliche Töpferthon, der zur Herstellung der gewöhnlichen Töpferwaaren dient, findet sich zuweilen ebenfalls in den tertiären plutonischen Gesteinschichten, meistens aber und häufig in den jüngsten Formationen oft dicht unter der Erdoberfläche.

Er ist in der Regel stark gefärbt durch Eisen, welches ihm eine rothe Farbe ertheilt, wenn es als Eisenoxyd darin enthalten ist, die gelbe Farbe rührt von Eisenoxydhydrat her, die blaue von Eisenoxydulhydrat, die dunkelgraue von Schwefeleisen. Bisweilen verdankt er jedoch die dunkle Färbung auch einem Gehalt an organischer Materie. Er pflegt gleichzeitig kalkhaltig zu sein und braust daher mit Säuren langsam und anhaltend aber schwach, ein grösserer Kalkgehalt würde veranlassen ihn zu den Mergeln zu zählen. Häufig finden sich in ihm organische Reste, Wurzeln u. s. w. neben Strahlkies und Schwefelkies, Gyps, Steinstücken, Stücke von thonigem Sphärosiderit u. s. w. Manche der Gemengtheile müssen sorgfältigst entfernt werden, wenn sie nicht durch ihre Veränderung während des Brennens oder nach dem Brennen durch Anziehen von Wasser die daraus gefertigten Waaren zersprengen sollen. Diese Thone sind in der Regel sogenannte fette Thone, da sandige Beimengungen, welche die Thone mager machen, sie den lehmigen Thonarten zuzurechnen bedingen würden; Kalkgehalt macht die Thone nur wenig, Eisenoxyd fast gar nicht mager.

Je fetter ein Thon, desto vorsichtiger muss er nach der Formung beim Trocknen behandelt werden, weil sich sonst die Arbeitsstücke verziehen und Risse bekommen. Die Töpferthone sind hauptsächlich je nach ihrem Kalkgehalt mehr oder minder leicht schmelzbar, bei 10 bis 20 Proc. Gehalt an kohlensaurem Kalk ist er in der Regel am besten, während für Dach- und Barrensteine ein zu grosser Kalkgehalt nachtheilig ist, einmal weil die dem Feuer am nächsten stehenden zu leicht schmelzen, und zweitens weil sie der Witterung preisgegeben zergehen <sup>1)</sup>.

Nach Ziegler <sup>2)</sup> können Backsteine aus Thon mit 40 Proc. Gehalt an kohlensaurem Kalk, wenn sie nicht zu schwach gebrannt sind, durch Einlegen in Wasser sofort beim Austragen aus dem Ofen cementähnlich zu erhärten veranlasst und für jeden Gebrauch im Freien tauglich erhalten werden.

Die Walkererde soll ein Product der Verwitterung von Diorit und Dioritschiefer sein, sie zerfällt in Wasser zu einem zarten Brei, giebt aber keine bildsame Masse. Ihre Eigenschaft sich fein in Wasser zu vertheilen und Fett zu absorbiren bedingt ihre Anwendung beim Walken. Sie kommt in mächtigen Lagern vor bei Riegate in Surrey in England, auch bei Maidstone in Kent, bei Vael bei Aachen, bei Rosswein in Sachsen, in Schlesien, Böhmen, Mähren u. s. w.

<sup>1)</sup> Sauerwein, Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 38.

<sup>2)</sup> Württemb. Gewerbebl. 1862, Nro. 49; Polyt. Centralbl. 1863, S. 279.

Wenn der Thon einen grösseren Kalkgehalt bis zu 50 Proc. zeigt, so wird er Thonmergel genannt; noch kalkreicheren Mergel der wenig Plasticität mehr besitzt nennt man Kalkmergel, man erwartet darin 50 bis 70 Proc. kohlensauren Kalk. Lehm nennt man die Thone, welche einen beträchtlichen Sandgehalt haben, Lehmmergel wo dem kalkhaltigen Thon oder Thonmergel beträchtlich  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Thl. Sand beigemischt ist; sie dienen bei geringem Kalkgehalt häufig zur Ziegelfabrication. Sandmergel nennt man die sandreichsten Gemische, die auf etwa 10 Thle. Thon 10 bis 30 Thle. Kalk und 50 bis 70 Thle. Sand enthalten. Den Namen Kalkmergel legt man Gemischen bei, die aus 10 bis 20 Thln. Thon, 50 bis 70 Thln. Kalk und 10 bis 20 Thln. Sand bestehen. Wie fett oder mager diese unreinen Thonarten erscheinen, hängt theilweise von der feinen Vertheilung des Gemenges ab, besonders aber ob der Kalk ganz fein oder in körnigem Zustand darin vorhanden. In letzterem Falle erscheinen sie sehr mager und eignen sich wenig zur Fabrication selbst der ordinärsten gebrannten Waaren. Der Mergel bildet den Uebergang des Thons zum mageren Kalk und der Lehm, Letten, Löss den Uebergang des Thons in Sand. Alle diese Gemische sind sehr verbreitet unter den jüngsten Gebilden unserer Erdoberfläche.

Die Mergel besonders die mageren dienen der Landwirthschaft als Bodenverbesserungsmittel, vielleicht am meisten durch den Gehalt an löslicher Kieselsäure welche man darin findet. Auch der Alkali-gehalt mag einigen Nutzen gewähren. Der darin enthaltenen geringen Menge an Phosphorsäure möchte man nicht mit Grund die oft auffallende Wirkung der Mergelung zuschreiben dürfen. Der Lehm dient zum Pisébau, zum Vermauern der Steine wo kein Kalk anwendbar ist, als Formmasse in der Metallgiesserei u. s. w.

Unter den Namen Röthel, rothe Kreide, sind Thone bekannt, in denen die Thonerde der kieselsauren Verbindung zum Theil durch Eisenoxyd ersetzt ist. Sie dienen zur Anfertigung der rothen Zeichenstifte. Wenn sehr viel Eisen darin enthalten, nennt man diese erdigen Massen rothen Thoneisenstein. Gelber Ocker ist eisenoxydhydrathaltig, der braune besitzt häufig bedeutenden Mangangehalt. Gelbe Erde ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 6\text{HO}$ ) ist dieselbe Verbindung, sehr weich, sie dient zum Collern des gelben Waschleders. Bolus der Mineralogen und die sogenannte Sigelerde und *Terra de Siena* (s. d. Art.), gehören auch zu dieser Classe stark eisenhaltiger Thone, die sich hart brennen, ohne sehr leicht zu schmelzen.

Eine Zusammenstellung vieler untersuchter Thonarten, bei denen die Analyse nicht nach der oben beschriebenen rationellen Weise ausgeführt wurde, lässt, weil das Unlösliche, sei es Quarzsand oder unzersetzte Silicate, nicht vor der Analyse ausgeschieden worden ist, kaum Schlüsse auf die Eigenschaften der Thone zu; ist aber insofern von Interesse, weil sie zeigt, welche ganz verschiedene Eigenschaften bei fast gleicher procentischer Zusammensetzung diese Erden besitzen, und wiederum wie bei sehr wechselnder Zusammensetzung sie zu gleichen Zwecken brauchbar sein können.



Nr.	Fundorte	Kieselerde.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Magnesia.	Kalk.	Kalk.	Natron.	Wasser
1	Abondant . . . . .	50,60	25,20	0,40	—	—	—	—	13,10
2	Areueil . . . . .	62,14	22,00	3,09	Spur	1,68	—	—	11,01
3	Belin . . . . .	63,57	27,46	0,15	„	0,55	—	—	8,64
4	Erchassures . . . . .	49,20	34,00	—	—	—	—	—	16,40
5	Etrépigny . . . . .	70,00	18,50	0,50	Spur	0,75	—	—	9,96
6	Forges . . . . .	65,00	24,00	Spur	—	—	—	—	11,00
7	Gaujac . . . . .	46,50	38,10	—	—	Spur	—	—	14,50
8	Hayange . . . . .	66,10	19,80	6,30	—	—	—	—	7,50
9	Klingenberg . . . . .	48,32	32,48	1,52	Spur	1,64	—	—	16,00
10	Labouchade . . . . .	55,40	26,40	4,20	—	—	—	—	12,00
11	Leyval . . . . .	52,00	31,60	4,40	—	—	—	—	12,60
12	Livernon . . . . .	49,00	24,00	6,26	—	2,00	—	—	18,00
13	Malaise . . . . .	52,55	26,50	0,55	1,50	3,00	—	—	15,00
14	Montereau . . . . .	64,40	24,60	Spur	—	—	—	—	10,00
15	Provins . . . . .	57,00	37,00	4,00	—	1,70	—	—	—
16	Retourneloup . . . . .	42,00	38,96	0,85	0,17	1,04	—	—	16,96
17	Salazas . . . . .	58,76	25,10	2,50	2,51	Spur	—	—	11,05
18	Saveignies . . . . .	65,00	31,00	1,00	2,00	„	—	—	—
19	Strassbourg . . . . .	66,70	18,20	1,60	0,60	—	—	—	12,00
20	Vaugirard . . . . .	51,84	26,10	4,91	0,23	2,25	—	—	14,58
21	Bornholm . . . . .	72,50	19,50	1,00	0,50	0,18	—	—	5,92
22	Helsingborg . . . . .	60,70	20,45	7,93	0,47	0,55	—	—	9,00
23	Gloukoff . . . . .	46,35	37,00	—	0,15	—	—	—	16,50
24	Devonshire . . . . .	49,60	37,40	—	—	—	—	—	11,20
25	Longport . . . . .	54,50	16,50	13,50	—	3,37	—	—	10,60
26	Stourbridge . . . . .	45,25	28,77	7,72	—	0,47	—	—	17,34
27	Andemas . . . . .	52,00	27,00	2,00	—	—	—	—	19,00
28	Antragues . . . . .	71,00	19,00	—	—	—	—	—	9,00
29	Lautersheim . . . . .	49,00	33,09	2,10	0,20	2,00	—	—	13,56
30	Valendar . . . . .	65,27	24,19	1,00	2,02	—	—	—	6,75
31	Grossalmrode . . . . .	47,50	34,37	1,24	1,00	0,50	—	—	14,00
32	Loshayn . . . . .	61,52	20,92	0,50	4,97	0,02	—	—	11,70
33	Theuberg . . . . .	58,39	27,94	Spur	1,00	2,74	—	—	10,00
34	Gottveith . . . . .	65,60	20,75	2,00	Spur	1,65	—	—	10,00
35	Kaolin v. Almanzor . . . . .	37,99	31,07	Spur	„	Spur	0,98	—	28,30
36	„ „ Moabdil . . . . .	47,17	30,13	„	„	„	Spur	—	22,31
37	„ „ Alambra . . . . .	61,40	24,21	„	„	„	0,65	—	12,19
38	„ „ „ „ geschl . . . . .	41,63	31,81	„	„	„	0,18	—	26,32
39	„ „ Cornwall . . . . .	47,06	36,47	1,10	—	—	3,16	—	12,05
40	„ „ Zeisigwalde . . . . .	49,91	35,23	—	—	—	Spur	—	14,86
41	„ „ Schneckenwalde . . . . .	46,75	39,58	—	0,93	—	—	—	13,42
42	„ „ „ „ „ . . . . .	47,77	38,45	—	0,84	—	—	—	13,68
43	„ „ aus Beryll entstand. . . . .	45,61	38,86	0,94	Spur	—	—	—	14,40
44	„ „ v. Carlsbad . . . . .	51,56	28,59	5,08	0,90	—	—	—	5,78
45	„ „ Raubschlösschen . . . . .	53,32	33,60	3,80	1,30	—	—	—	4,95
46	„ „ Tong-kang, China . . . . .	50,50	33,70	1,80	0,80	—	1,90	—	11,20
47	„ „ Sy-kang, China . . . . .	55,30	30,30	2,00	0,40	—	1,10	2,70	8,20
48	China Clay, England . . . . .	46,41	38,50	1,50	1,55	0,27	13,09		—
49	„ „ „ . . . . .	44,79	35,94	3,00	0,23	0,31	—	—	—
50	„ „ „ . . . . .	46,31	39,91	0,27	0,44	0,43	12,67		—
51	Sandiger Thon . . . . .	66,68	26,08	1,26	Spur	0,84	5,14		—
52	Pfeifenthon . . . . .	53,66	32,00	1,35	—	0,40	12,08		—
53	Blauer Thon . . . . .	46,38	38,04	1,04	Spur	1,20	13,57		—
54	Ziegelthon . . . . .	49,44	34,26	7,74	1,94	1,48	5,14		—

Nr.	Fundorte.	Kieselerde.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Magnesia.	Kalk.	Kali.	Natron.	Wasser.
55	Gelber Thon, England . .	58,07	27,38	3,30	Spur	0,50	10,30		
56	Feuerfester Thon „ . . .	66,16	22,54	5,31	„	1,42	3,14		
57	„ „ Spanien .	26,84	35,42	9,81	—	—	Spur	—	26,65
58	„ „ „	15,17	48,26	7,67	—	—	„	—	27,21
59	„ „ Stourbridge	69,99	19,05	2,70	—	—	—	—	6,80
a)	„ „ „	65,10	22,22	1,92	0,18	0,14	0,18	—	7,10
b)	„ „ Staffordshire	51,80	30,40	4,04	0,50	—	—	—	—
c)	„ „ Starmington	48,04	34,47	3,05	0,45	0,66	1,94	—	11,15
d)	„ „ Newcastle	65,50	27,75	2,01	0,70	0,67	2,19	0,44	10,53
e)	„ „ Devonshire	52,66	29,38	2,37	0,02	0,43	2,29	—	10,27
f)	„ „ Dorsetshire	48,99	32,11	2,34	0,22	0,43	3,31	—	9,63
g)	„ „ Dowlais	67,12	21,18	1,85	0,84	0,32	2,02	—	4,82
h)	„ „ Glasgow	66,16	39,74	5,31	Spur	1,42	—	—	3,14
60	„ „ Ungarn . .	68,90	21,30	Spur	—	1,70	—	—	7,90
61	„ „ Coburg . .	53,06	27,00	2,00	—	1,25	Spur	Spur	16, —
62	„ „ Neudorf . .	66,33	18,94	2,27	0,45	0,84	—	—	11,17
63	„ „ „	57,25	29,04	1,62	0,76	0,83	2,15	—	9,78
64	Steingutthon, Znaim . . .	69,62	25,57	3,86	0,12	0,56	—	—	—
65	„ „ geschlemmt	51,82	46,20	—	0,81	—	—	—	—
66	Feuerfest. Thon, Newcastle	62,14	31,07	2,24	0,53	0,74	2,45	—	—
67	Muschelband „ „	63,89	33,49	—	0,61	2,01	—	—	—
68	Blauer Schieferth. „ „	58,99	26,19	5,14	1,54	0,67	—	—	—
69	Bitumöser Thon „ „	56,51	31,89	—	0,85	1,69	0,61	—	—
70	Töpferthon, Baden . . .	53,37	13,02	6,57	2,30	18,26	2,82	1,12	—
71	„ „ Bunzlau . . .	61,00	27,00	1,00	—	—	—	—	4,00
72	„ „ Helsingborg .	61,06	24,00	7,50	—	0,55	—	—	—
73	Thon aus Basalt . . . .	40,35	32,52	9,17	1,28	8,73	0,36	1,31	9,65
74	„ „ von Godesberg . .	46,55	37,51	2,03	0,54	—	0,84		12,25
75	Wackenthon . . . . .	42,39	27,48	17,03	0,09	—	—	0,41	12,35
76	Wacke . . . . .	17,07	10,38	44,51	2,22	—	—	Spur	24,78
77	Walkererde, Riegate . . .	53,00	10,00	9,75	1,25	0,50	—	—	24,00
78	„ „ Schlesen . . .	48,50	15,50	6,50	1,50	0,50	—	—	25,50
79	„ „ Maxton . . . .	47,10	31,85	—	2,61	—	—	—	7,28
80	Steinmark, frisch . . . .	61,25	20,00	7,80	0,24	1,80	2,02	—	6,30
81	„ „ verwittert . . .	61,20	15,60	14,10	Spur	0,20	2,40	—	6,19
82	Halloysit, Dordogne . . .	47,55	22,60	1,05	0,80	1,66	0,04	0,06	26,20
83	„ „ „ . . . . .	45,44	24,00	1,35	0,90	0,83	0,93		26,70
84	„ „ „ . . . . .	47,33	40,33	—	1,44		—	—	12,36
85	Pholerit, Naxos . . . . .	44,41	41,20	—	—	1,21	—	—	13,14
86	„ „ „ . . . . .	42,11	42,81	—	—	Spur	—	—	12,42
87	„ „ Philadelphia . . .	46,93	37,90	0,18	—	0,93	Spur	Spur	13,98
88	Smectit, Conde . . . . .	44,50	32,50	1,20	0,30	1,02	0,40		21,70
89	Lenzinit . . . . .	40,00	36,00	1,95	1,08	—	0,50		21,50
90	Nakrit . . . . .	36,02	42,03	—	Spur	0,15	—	—	14,76
91	Saponit . . . . .	40,61	18,45	—	—	3,53	0,41	—	37,00
92	Hunterit . . . . .	65,93	20,97	—	0,45	0,30	—	—	11,61

Die 34 ersten Nummern dieser Tabelle sind zum grossen Theil Analysen im Laboratorium zu Sèvres ausgeführt, einige andere sind Berthier's Essais par la voie sèche, T. I, p. 30 entlehnt (Salvétat l. c.). **1** aus der Gegend von Dreux (Eure et Loire), dient zur Fayencefabrikation, Porzellankapseln, Stahliegeln — **2** wird für die Pariser Töpferei gebraucht — **3** u. **4** zu Tiegeln und Porzellanmasse —

5 unschmelzbar zu Fayence — 6, 9, 10 u. 11 zu Glashäfen und feiner Fayence — 7, 13, 15 u. 16 zu Porzellankapseln — 8 zu feuerfesten Steinen — 12 zur Imitation alter etrusischer Gefässe — 14 zu sogen. englischem Fayence — 17 zu Stahlschmelztiegeln in St. Etienne — 18 u. 20 zu Töpferwaaren — 19 geringe Fayence — 21 zu Porzellankapseln in Kopenhagen — 22 zu feiner Fayence in Schweden — 23 zu Petersburger Porcellan — 24 zu feiner Fayence in England — 25 eisenhaltige Steine in Staffordshire — 26 unschmelzbar, liefert vortreffliche feuerfeste Steine und Stahlschmelztiegel — 27 zu Fayence, Glashäfen und Tiegeln — 28 zu Gasretorten, feuerfesten Steinen und Fayence — 29 u. 30 in den Fabriken von Mettlach, Vaudrevanges u. Sarreguemines zu feinen Thonwaaren aller Art benutzt — 31 die bekannten hessischen Tiegel — 32 Meissener Porzellankapseln — 33 ebenso in Böhmen — 34 ebenso in Wien benutzt. — 35 bis 38 Terreil, Compt. rend. T. LV, p. 60; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 440. Diese Kaoline, aus der Provinz Almeria in Spanien, enthalten keine Spur von Quarz, schmecken salzig, von geringem Gehalt an Chlorkalium, nicht Chlornatrium, wie man der Nähe des Meeres halber erwarten möchte, zum Theil schmelzen sie Email vor dem Löthrohr, andere Stücke sintern nur wie Porcellanmasse. — 39 Ritter, Dissert. über Ultramarin Göttingen. 1860; Chem. Centralbl. 1860, S. 705 u. 727. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. XIII, S. 787. — 40 Knop, Jahrb. d. Mineral. 1859, S. 573; nesterartig aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend bei Chemnitz. — 41 u. 42 Clark, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 122. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. IV, S. 786. — 43 Damour, Bull. géol. [2.] T. VII, S. 224. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. III, S. 730. — Dieser Kaolin findet sich bei Chanteloube in zersetztem Albit eingeschlossen, und ist eine Pseudomorphose von Beryll, dessen Krystallform die Masse angenommen hat; sie enthält noch ausser obigen Bestandtheilen 1,1 Beryllerde. — 44 u. 45 Bischof, Lehrb. d. Geol. Bd. II, 6, S. 1499. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. VI, S. 856. Bei 44 ergaben sich 8,09 Proc. Verlust, bei 45 nur 3,0 Proc. Verlust, wahrscheinlich nicht bestimmter Alkaligehalt. — 46 u. 47 Ebelmen u. Salvétat, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 257. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. IV, S. 787. — 48 Svanberg, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 53. — 49 Müller, Bleichererde für die Papierfabrication, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 487. — 50 — 56 Couper, Rohstoffe der englischen Thonwaarenfabrication, Phil. Mag. [3.] T. XXXI, p. 435. Dingl. polyt. Journ. Bd. CVII, S. 196; Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. I, S. 1065. — 57 u. 58 Terreil, Compt. rend. T. LV, p. 60; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 440. Diese sehr thonerdereichen Thone dienen zu ganz unschmelzbaren feuerfesten Steinen, 57 enthält  $\frac{1}{2}$  Proc. Gyps, 1,0 Proc. Chlorkalium, 58 0,82 Proc. Chlorkalium, beide Spuren von Vanadin, Kali als Silicat, Kalk und Bittererde. — 59 Heeren, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 106. 59 a bis h. In allen diesen Analysen ist das Eisen als Oxydul aufgeführt, a nach Tookey beste Sorte; b nach Henry beste Qualität; c nach Hambley zu Gussstahlriegeln; d nach Taylor; e nach Weston zu cornischen Tiegeln; f nach demselben ebenso gebraucht; g nach Riley beste Sorte; h nach Brown beste Sorte. Aus Percy's Metallurgie T. I, p. 236. Berg- und hüttenm. Zeitg. 1862. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 115. — 61 Einberg bei Coburg liefert diesen von Wagner analysirten, von Knapp in dem heftigsten Feuer der Nymphenburger Porzellanfabrik geprüften und seitdem ausschliesslich zu Kapseln verwandten ganz feuerfesten Thon. Wagner's Jahresber. 1859, S. 310. — 62 u. 63 zu Zinkretorten und Porzellankapseln mit bestem Erfolg verwendet, analysirt von Schwarz u. Pagelt. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 238. — 60, 64 u. 65 Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. V, S. 782. — 66 bis 69 Taylor, Edinb. new phil. Journ. T. L, p. 140. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. III, S. 817. Aus der Steinkohlenformation bei Newcastle. Nr. 65 enthält noch ausser den angeführten Bestandtheilen 5,11 FeO. — 70 Moser, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 99, enthält ausser den angegebenen Bestandtheilen noch 1,85 Proc. MnO, ungeglüht 12,45 Proc. CO<sub>2</sub> und im lufttrocknen Zustande 5,72 Proc. Wasser. Dieser bei Wiesloch in Baden gegrabene Thon wird zu sehr vorzüglichem Töpfergeschirr benutzt unter Zusatz von viel feinem Kieselsand. — 71 Klaproth, 72 Laurent, Wagner's Theorie u. Praxis d. Gew. Bd. II, S. 598. — 73 u. 74 Pagels dissert. de basaltae in argil. transmut. Berol. 1860. Liebig u. Kopp Bd. IX, S. 767. — 75 u. 76 im Basalt bei Siegen. G. Bischof, Lehrb. d. Geol. Bd. II, S. 799. Die folgenden Nummern sind der Tabelle zugefügt, um die ähnliche Zusammensetzung dieser Gesteine mit den verschiedenen Thonarten zu zeigen, von denen sie sich durch mangelnde Plasticität im angefeuchteten Zustande allein wesentlich unterscheiden. — 77 bis 79 Wagner l. c. — 80 u. 81 Wittstein, Rep. d. Pharm. [3.] Bd. V, S. 317. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. III, S. 731. — 82, 83, 84, 88, 89 Salvétat, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXI, p. 102. Liebig u.



## 756 Thon, phosphorsaurer. — Thoneisensteine.

Kopp's Jahresber. Bd. IV, S. 787, auch Bd. I, S. 1185 u. Bd. II, S. 766. — 85 u. 86 Smith, Annal. des mines [4.] T. XVIII, p. 293. Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. III, S. 781. 87 Genth, 90 Knop, 91 Nickles, 92 Haugton. Die vier letzten Analysen siehe Liebig u. Kopp's Jahresber. 1859, S. 788. — Siehe auch Handwörterb. Steinmark, Bd. VIII, S. 273 — Pholerit, Bd. VI, S. 237 — Smektit, Bd. VII, S. 1004 — Saponit, Bd. VII, S. 243. V.

Thon, phosphorsaurer, phosphorsaure Alaunerde; als solche wurde von v. Leonhard <sup>1)</sup> ein Mineral aus der Höhle eines vulcanischen Gesteins auf der Insel Bourbon, Quartier Saint Paul aufgeführt, welches nach Vauquelin <sup>2)</sup> 46,67 Thonerde, 30,50 Phosphorsäure, 3,13 Ammoniak enthält, und eine sehr leichte zerreibliche weisse Substanz ist, die vor dem Löthrohre phosphorescirt und blendend weiss wird, in Säuren sich leicht löst. Sie fühlt sich fettig an, und hängt stark an der feuchten Lippe. K.

Thon, verhärteter, s. Thonstein.

Thon-Alaun, syn. Keramohalit.

Thonbeize syn. Alaunbeize (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 399).

Thoneisengranat, Thonkalkgranat, Thonmangangranat, Thonmagnesiagranat s. unter Granat Bd. III, S. 682.

Thoneisensteine werden überhaupt die Gemenge des Thons mit rothem braunem oder gelbem Eisenoher oder dichte bis erdige durch Thon verunreinigte Varietäten des Roth- Braun- und Gelbeisenerzes genannt, welche Gemenge auch vielfach in einander übergehen und häufig noch andere Beimengungen, wie von Quarz, Kalk, Kohle u. a. m., enthalten. Hierdurch versteht sich auch von selbst, dass die Eigenschaften und die davon abhängigen Varietäten nicht streng begrenzt werden können. Die Thoneisensteine bilden in der Regel derbe dichte bis erdige Massen, zum Theil mit unkrystallinischer stengliger kugliger körniger schaliger oder schiefriger Absonderung, welche in anderen Gebirgsarten eingelagert, eingewachsen oder überhaupt untergeordnet vorkommen, bisweilen zur Bildung bestimmter Gebirgsarten beitragen. Der Bruch ist uneben bis muschlig oder eben und erdig, die Farbe von der Beschaffenheit des Eisenerzes abhängig, welches im Gemenge enthalten ist, daher man gewöhnlich rothen braunen und gelben Thoneisenstein unterscheidet, je nachdem rother brauner oder gelber Eisenoher im Gemenge mit Thon enthalten oder Thon den verschiedenen gefärbten Eisenerzen beigemengt ist. In Betreff des braunen und gelben Thoneisensteins ist jedoch zu bemerken, dass hier die Farbe nicht entscheidend genug ist, um daraus zu schliessen, dass zwei verschiedene Verbindungen, wie sie als Braun- und Gelbeisenerz unterschieden werden, zur Bildung des Thoneisensteins beitragen, weil das Eisenoxydhydrat der Formel  $3\text{H O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Ocher braun bis gelb gefärbte Thoneisensteine erzeugen kann, ohne dass man aus der gelben Farbe auf die Anwesenheit des Eisenoxydhydrates,  $2\text{H O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , schliessen müsse. Das letztere, als Mineralspecies unterschieden, kann gelbe

<sup>1)</sup> Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 783.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXI, p. 188.

Thoneisensteine bilden, was man aber aus der Analyse am wenigsten mit Sicherheit schliessen kann. Ferner sind die Thoneisensteine meist matt, bisweilen schimmernd, wie auf Absonderungsflächen, undurchsichtig, verschieden hart, indem die Härte gewöhnlich 1,0 bis 3,0 ist, nur durch die Beimengungen von Quarzsubstanz (bei kieseligen oder jaspisartigen rothen Thoneisensteinen) oder bei denjenigen Thoneisensteinen etwas höher ist, welche thonige dichte Varietäten der Eisenerze darstellen, wie bei den sogenannten Eisennieren, Geoden oder Bohnerzen. Das specifische Gewicht wechselt bedeutend und ist im Allgemeinen erheblich höher als das der Thone und umgekehrt bedeutend niedriger als das der reinen Eisenerzarten, daher die rothen durchgehends etwas schwerer als die anderen.

Die rothen Thoneisensteine sind als Gemenge von Thon und rothem Eisenoxydhydrat blutroth, bräunlichroth, rothbraun, graulichroth, daneben auch brauner Eisenoxydhydrat im Gemenge enthalten ist, oder die Farbe des thonigen Gemengtheiles mehr hervortritt, und man unterscheidet nach der Beschaffenheit der Masse noch den schiefrigen mit schiefrigen Absonderungen, den stengligen mit gerader oder gebogen unkrystallinisch stengliger Absonderung, den gemeinen welcher keine bemerkenswerthe Absonderung zeigt, den erdigen (Röthel, Rothstein, rothe Kreide) welcher wegen seiner erdigen Beschaffenheit stark abfärbt und schreibt, den jaspisartigen oder kieseligen welcher durch beigemengte Quarzsubstanz etwas fester und härter ist als gewöhnlich und zuweilen auf den Bruchflächen etwas schimmernd, den körnigen welcher aus rundlichen oolithischen oder linsenförmigen Körnern zusammengesetzt und wegen der geringen Menge thoniger Beimengung richtiger als Varietät des Rotheisenerzes zu betrachten ist.

Bei den braunen bis gelben Thoneisensteinen, welche wegen des Eisenoxydhydrates relativ mehr Wasser neben Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd enthalten als die rothen, sind braun bis gelb gefärbt, auch schwärzlichbraun (besonders durch Mangan), leberbraun, graulichbraun oder graulichgelb (wenn der thonige Gemengtheil überwiegt), und man unterscheidet auch hier von dem gemeinen, welcher derbe, dichte bis erdige Massen bildet, den schaligen oder kugligen (Eisennieren, Geoden, Bohnerz, Linsenerz, Eisenoolith), wenn er kuglige oder rundliche Gestalten zeigt, die häufig im Innern schalig abgesondert sind. Diese kugligen Gebilde von verschiedener Grösse werden häufig als thonige Brauneisenerze betrachtet, weil in ihnen das Eisenoxydhydrat gewöhnlich vorherrscht.

An die Thoneisensteine reiht sich auch der thonige Sphärosiderit oder sideritische Thoneisenstein, welcher wie jene ein Gemenge von Thon und kohlensaurem Eisenoxydul darstellt und da dieses mehr oder weniger verwittert ist, nicht allein in dem Vorkommen und der Massenbeschaffenheit, sondern auch in der Farbe den Thoneisensteinen gleicht, sich aber dadurch erkennen lässt, dass er mit Säuren mehr oder weniger stark braust, bisweilen erst wenn die Säure erwärmt wird. Häufig mögen auch rothe braune und gelbe Thoneisensteine durch die Verwitterung des im Gemenge enthaltenen kohlensauren Eisenoxyduls entstanden sein, sowie aus rothen Thoneisensteinen braune und gelbe durch Bildung von Eisenoxydhydrat aus dem Eisenoxyd jener hervorgehen.

K.

Thonerde, syn. Aluminiumoxyd (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 634). Unrichtigerweise wird der Thon selbst d. i. die kiesel-saure Thonerde auch wohl als Thonerde bezeichnet.

Thonerde, hallische, syn. Aluminit.

Thonerde, reine, syn. Aluminit.

Thonerde, schwefelsaure, natürliche, syn. Keramohalit.

Thonerdebeizen s. Alaunbeizen 2. Aufl. Bd. I, S. 399.

Thonerdehydrat sind die Gibbsit, Hydrargillit und Diaspor genannten Minerale, sowie das als Bäuxit beschriebene, welches in der Gemeinde Baux bei Arles im südlichen Frankreich vorkommt, früher von Berthier<sup>1)</sup>, neuerdings von H. St. Claire Deville<sup>2)</sup> untersucht wurde. Dasselbe findet sich bald mehr von thonartigem Aussehen, bald mehr als Gemenge mit Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat, roth bis braun, und könnte sowohl das Thonerdehydrat  $\text{HO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  als auch das Hydrat  $3\text{HO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  darstellen oder beide, was sich aus den Analysen nicht mit Sicherheit bestimmen lässt. K.

Thonerdesalze s. Aluminiumoxydsalze (2. Aufl. Bd. I, S. 640).

Thongallen nennt man rundliche mehr oder weniger flache der Hauptsache nach aus Thon bestehende Massen, welche in thonigen Sandsteinen vorkommen und nur locale Anhäufungen oder Concretionen des diesen Sandsteinen zugehörigen thonigen Bindemittels sind. K.

Thongyps ist ein wechselndes Gemenge von Thon und Gyps, welches sich den thonigen Gypsen anreicht und durch die grössere Menge des Thons gewöhnlich weniger Zusammenhang hat als jene, daher milde und mürbe ist und leicht verwittert. Es ist grau, grünlich, röthlich, bunt, gefleckt, geadert u. s. w. und enthält zum Theil faserigen Gyps in Adern, Schnüren und Lagen regellos eingewachsen oder undeutlich individualisirte Massen des blätterigen Gyps. K.

Thonkalkgranat, syn. Kalkthongranat (siehe Granat).

Thonkieselstein, syn. Thonquarz.

Thonmangangranat, syn. Spessartin.

Thonmergel wird der Mergel genannt, wenn er viel Thon enthält.

Thonporphyr, syn. Thonsteinporphyr.

Thonquarz, Thonkieselstein, ist derber Quarz, welcher Mergel oder Thon reichlich beigemengt enthält, daher unreine graue,

<sup>1)</sup> Annal. des min. T. VI, S. 531. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 309.



grünliche, röthliche oder braune Farbe hat, matt und an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig ist. Seine Härte und specifisches Gewicht sind etwas geringer als gewöhnlich und im Glasrohre erhitzt giebt er etwas Wasser aus.

Thonschiefer, Phyllit, Phyllade, *Schiste argileux*, *Slate*, werden bei dem Mangel an äusserlich unterscheidbaren Gemengtheilen verschiedene schiefrige Gesteine genannt, welche zum Theil an die Schieferthone sich anreihen, sich zunächst aber im Allgemeinen durch deutlichere Schieferung und grössere Festigkeit unterscheiden. Die Art der Schieferung ist verschieden, daher man gerad- und gebogen-schiefrige, wellige, gefaltete, dick- und dünn-schiefrige antrifft. Der Bruch in der Quere zeigt meist ein Zersplittern der Theile, bisweilen aber ist noch eine transversale Absonderung vorhanden, wodurch stenglige oder parallelepipedische Stücke entstehen (Griffel- und Würfelschiefer).

Die Thonschiefer sind meist grau gefärbt, bräunlich- oder grünlichgrau bis grün, auch roth, braun, schwarz, selbst fast weiss, auf den schiefrigen Absonderungsflächen schwach perlmutterartig oder seidenartig glänzend bis schimmernd oder matt, auf dem Querbruche matt, undurchsichtig oder höchstens in dünnen Splintern durchscheinend; die Härte ist meist gering, das specif. Gewicht = 2,6 bis 2,9. Im Kolben erhitzt geben sie Wasser, sind vor dem Löthrohre schwer schmelzbar und werden durch Salzsäure theilweise zersetzt. Die Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Alkalien, Kalk, Magnesia, Eisenoxyde und Wasser stehen im Ganzen in sehr wechselndem Verhältnisse und erinnern in dieser Beziehung, das Wasser ausgenommen, an die wechselnden Mengen dieser Bestandtheile in gewissen krystallinischen Gebirgsarten wie in den granitischen, gneissigen, syenitischen, dioritischen Gesteinen und den zugehörigen Schiefen, und man kann daraus sowie aus der Art des Vorkommens in älteren Formationen (Urthonschiefer, Uebergangstonschiefer) und den Uebergängen in andere Gesteine schliessen, dass in den Thonschiefen Glimmer (schon durch den Glanz auf den Absonderungsflächen erkenntlich), Quarz und feldspathartige Theile innig gemengt sind, jedoch in einem so fein krystallinischen Zustande, dass man die einzelnen Gemengtheile nicht zu unterscheiden vermag. Thon als solcher, wonach die Schiefer benannt werden, ist nicht oder nur selten vorhanden, denn der Wassergehalt ist dafür kein Beweis, indem dieser von anderen Mineralen (Chlorit, Talk, Sericit, wasserhaltigen Glimmern) herrührt, und zum Theil von Zersetzung, zum Theil von hygroskopischem Wasser abhängt. Immerhin aber gehen Thonschiefer in Schieferthone über. Es werden verschiedene Varietäten der Thonschiefer unterschieden, je nach ihrem Aussehen, nach Beimengungen u. s. w., von denen die wichtigsten folgende sind:

Glimmerthonschiefer, welcher mit Entschiedenheit die Anwesenheit des Glimmers erkennen lässt, auch Quarz entweder lagenweise oder in Form flacher Linsen enthält, wodurch diese an Glimmerschiefer sich anreihenden Thonschiefer seltener dünn-schiefrig vorkommen, meist dick- und gebogenschiefrig sind. Mit den Glimmerthonschiefen nahe verwandt sind diejenigen, welche Fleck-, Frucht-, Garben- oder Knotenschiefer genannt werden, und im Allgemeinen von der Beschaffenheit der Glimmerthonschiefer sich durch die Anwesenheit

von undeutlichen Krystallindividuen charakterisirt zeigen. Solche Individuen, in der Masse einzeln verstreut, sind specifisch nicht bestimmbar, sie bilden nur undeutlich umgrenzte dunkle Flecke (daher Fleckschiefer genannt), oder längliche Körner, an Getreidekörner erinnernd (daher Fruchtschiefer), oder Gruppen solcher (Garbenschiefer), oder rundliche Körner Knoten (daher Knotenschiefer genannt). Welcher Mineralart diese individualisirten Massen angehören, lässt sich nur vermuthen, bisweilen jedoch kommen in Thonschiefern auch deutliche Krystalle in Menge vor, wonach man sie zum Theil auch benannt hat, wie den Chiasolith-, Ottrelitschiefer nach den eingewachsenen Chiasolith- oder Ottrelitkrystallen, oder den porphyrartigen Thonschiefer, welcher einzelne Feldspathindividuen enthält. Oft enthalten sie auch Pyritkrystalle. Ferner unterscheidet man den Wetzschiefer (Quarzthonschiefer), welcher viel Kieselsubstanz enthält, daher härter als gewöhnlich ist und zum Schleifen verwendet wird; den Dachschiefer (Tafelschiefer), welcher sich durch inniges Gemenge, gleichartiges Aussehen, Festigkeit, vollkommene Schieferung auszeichnet, und sich leicht in dickere oder dünnere grosse oder kleine Platten oder Tafeln spalten lässt. Derselbe ist gewöhnlich grau und erinnert durch seinen Schimmer auf den Schieferungsflächen an die Glimmerschüppchen in den Glimmerthonschiefern. Thonige Thonschiefer (Thonschiefer im engeren Sinne) heissen solche, welche an die Schieferthone grenzen, weicher und feinerdig sind und Glimmerschüppchen enthalten, Kalkthonschiefer (Schaalstein-Thonschiefer) graulichgrüne, röthlichbraune bis bräunlichrothe Schiefer mit rundlichen Körnern von krystallinischem Kalk, welche den schiefrigen Diabasen nahe stehen: Kohlenschiefer (schwarze Kreide zum Theil), graue bis schwarze, weiche, feinerdige, undeutlich schiefrige Schiefer, welche viel Kohlenstoff als Pigment enthalten und den ähnlichen Schieferthonen nahe stehen. Tritt der Kohlenstoff als Graphit auf, so heissen sie Graphitschiefer. An die Kohlenschiefer schliessen sich auch die Alaunschiefer an, meist Kohlenschiefer, welche in Folge fein eingesprengten Eisenkieses und dessen Verwitterung zur Bildung schwefelsaurer Salze Veranlassung geben. K.

Thonsteine werden mehr oder weniger feste dichte bis feinerdige im Bruche flachmuschlige ebene oder unebene, matte oder schimmernde, verschieden gefärbte Gesteine genannt, welche meist durch Zersetzung felsitischer und porphyrischer Gesteine entstehen und dadurch substantiell grosse Aehnlichkeit mit Thonen haben (zum Theil verhärtete Thone genannt werden und sind). Manche derselben sind wirkliche Felsit- oder Porphyrtuffe. Sie enthalten oft Quarzkörner, Glimmerblättchen, Feldspathkörner, selbst Bruchstücke von Gebirgsarten, wie Gneiss, Glimmerschiefer, Porphyr, Thonschiefer u. s. w. eingewachsen. K.

Thonsteinporphyr, Thonporphyr, thonsteinartiger Porphyr werden Felsitporphyre genannt, deren felsitische Grundmasse durch Verwitterung in eine thonige oder thonsteinartige Masse umgewandelt worden ist. K.

Thonwaaren<sup>1)</sup>. Die Bildsamkeit der verschiedenen Thonarten macht dieselben zu dem geeignetsten Materiale, zu Geschirren aller Art und zu Ziegeln verarbeitet zu werden. Je nach der Beschaffenheit und Reinheit des Thones nach den Bestandtheilen, welche man ihm zumengt, und der Temperatur, welcher man die geformten Stücke aussetzt, ob und mit welcher Art von Glasur man sie überzieht, zeigen die daraus gefertigten Waaren eine sehr grosse Verschiedenheit. Man hat sich vielfach bemüht dieselben zu classificiren, aber entweder sehr Verschiedenartiges in einer Gruppe doch vereinigt, oder sich wie Salvétat verleiten lassen, 80 Abtheilungen zu bilden, wobei ganz Zusammengehöriges wieder getrennt wird.

Die plastischen Massen der Thon (s. S. 745) aus dem man seit der ältesten Zeit bis heute Geschirre und Steine der verschiedensten Art formt und brennt, enthalten sämmtlich Thonerde und Kieselerde, aber in sehr wechselnden Verhältnissen. Man findet Thonwaaren, in denen 45 Proc. Kieselerde, und andere, in denen 75 und mehr davon enthalten ist. Der Thonerdegehalt pflegt zwischen 35 und 25 Proc. zu schwanken. Die thonerdereichsten schmelzen am schwierigsten, wenn dieselben ausser Kieselerde wenig fremde Beimengungen enthalten. Bisweilen ersetzt Magnesia theilweise die Thonerde jedoch selten. Die geringste Menge Thonerde enthält das weiche französische Porcellan (*Porcelaine tendre*), bei welchem Glasflüsse der Thonmasse zugemengt werden. Durch Doppelsilicate von Thonerde mit Kalk, Kali, Natron, Magnesia, Eisen und Mangan, die häufig in feinsten Vertheilung in den Thonarten vorhanden sind, aber auch durch Kalk pflegt zumeist die Temperatur bestimmt zu werden, welcher man die Thonwaaren beim Brennen aussetzen kann, ohne dass sie ihre Form verändern und die Beschaffenheit, welche sie nach dem Brennen zeigen.

Der Eisenoxydgehalt, sowie die Menge des Manganoxydes und anderer färbender Oxyde, darf bei den Porcellanarten nur äusserst gering sein, da von ihnen völlige Weisse verlangt wird; auch die Massen zu weissem Steinzeug dürfen nur wenig davon enthalten. Erreicht die Menge des Eisenoxyds 5 bis 8 Proc., so erscheint die Masse dunkel gefärbt und erlangt durch Brennen in starkem Feuer, namentlich reducirendem, einen glänzenden, glasigen Bruch, d. h. grössere Schmelzbarkeit, indem sich leicht schmelzbares kieselsaures Eisenoxydul bildet. Ein grösserer Eisenoxydulgehalt verursacht daher auch, dass die Geschirre im starken Feuer leicht zusammensinken und deshalb dann nur mit grösster Vorsicht getrennt werden können. Gewöhnliche Töpfergeschirre, welche nur geringer Hitze ausgesetzt werden, vertragen hohen Eisenoxydgehalt, der in dem japanischen Thon bis zu 14 und 15 Proc. steigt, und Salvétat fand in der Masse eines campanischen Kelches sogar 18 Proc. Eisenoxyd. Uebrigens kann man nicht mit Bestimmtheit aus der Farbe einer verglühten Masse ihren Eisengehalt schätzen, weil jene z. Th. davon abhängig ist, ob das Eisen als Oxydul oder als

<sup>1)</sup> Brogniart, *Traité des arts céramiques*, Paris 1844. — Knapp, *Lehrb. d. chem. Technol.*, Braunsch. 1847, ferner *Beiträge zur Geschichte der Porcellanfabrication*: Bayer, *Kunst- u. Gewbl.* 1858, S. 135; *Jahrb. d. Pharm.* Bd. IX, S. 856. — Salvétat, *Leçons de céramique*, Paris 1857. — Gentile, *Lehrb. im Potteriefache*, Leipzig 1856. — *Chemie von Muspratt*, deutsch von Stohman, I. Anhang, Braunsch. 1861. — Otto, *Lehrb. d. landw. Gewerbe*, Braunsch. 1862. — Wagner, *Theorie u. Praxis der Gewerbe* 1858.



Oxyd oder als Silicat vorhanden ist. In sehr kieselreichen Massen bemerkt man die gelbe Farbe des Eisenoxyds weniger als in kieselarmen. Gleiche Mengen von Eisen im Oxydzustand färben weniger, als wenn es nur als Oxydul vorhanden ist. Aber wenn eine etwas Eisen enthaltende Thonmasse, namentlich in dem Moment wo die Glasur schmilzt, sich in einer reducirenden Atmosphäre befindet, so bleibt das Eisen als Oxydulsilicat darin und die Masse kann weiss und durchscheinend sein, während dieselbe in einem Oxydationsfeuer gelb wird, durch Abscheidung des Oxydes, namentlich bei einer Temperatur, wo die Masse noch nicht sintert, also undurchsichtig bleibt. Aus diesem Grund pflegen die Steingutgeschirre, welche häufig in der Masse mehr als eine Spur Eisen enthalten, im Reductionsfeuer gebrannt zu werden, um sie möglichst weiss zu erhalten. Enthält dann noch die Glasur ein nicht ganz mit Basis gesättigtes Boraxglas, so löst dieses noch einen Theil des Eisens aus der Oberfläche der Masse auf und lässt sie dadurch noch weniger gefärbt durch die Glasur durchscheinen.

Der Kalk steigert die Schmelzbarkeit der Massen, er verhindert daher, die daraus geformten Gegenstände bei hoher Temperatur zu brennen, aber wo es sich nur um schwachgebrannte Thonwaaren handelt, kann er bis zu 10, 20 und mehr Proc. der Masse betragen und ihr schätzenswerthe Eigenschaften ertheilen. In den Massen für hartes Porcellan übersteigt der Kalkgehalt nie 6 Proc. In Massen dagegen, welche nur hart gebrannt werden, ohne dass sie bei der Temperatur zu schmelzen beginnen und die mit Glasur, namentlich mit Zinnglasur, überzogen werden, ist der Kalkgehalt von der höchsten Bedeutung und kann bis zu 22 Proc. betragen. Er vermittelt das feste Anschmelzen der Glasur und verhindert das Rissigwerden derselben. Ist die Temperatur beim Brennen nicht so hoch gesteigert, dass die Kohlensäure aus dem Kalk entwichen ist, so braust die gebrannte gepulverte Masse beim Uebergiessen mit verdünnter Säure. Ist aber die Temperatur hoch gewesen, so ist die Kohlensäure entwichen und der Kalk hat sich auch mit Kieselerde verbunden. Der kieselsaure Kalk dient dann als Flussmittel, welcher ein Sintern der Masse bewirkt, die nun einen glasigen Bruch zeigt und nicht mehr an der Zunge haftet. Ist die Temperatur nur so weit gesteigert worden, dass nur ein Theil des Kalkes sich mit Kieselerde verbunden hat, ein Theil kaustisch geworden, so entzieht Wasser der gebrannten Masse Kalk; an der Luft liegend nimmt er Kohlensäure und Wasser auf und verlangt einen grösseren Raum, wodurch eine Zerstörung oder doch Verschlechterung des gebrannten Gutes entstehen muss. Solche Waare widersteht der Witterung schlecht. Gut mit Glasur bedeckt kann sie aber doch brauchbar erscheinen.

Dem Kali, Natron, der Magnesia, welche man in Form von Doppelsilicaten dem Kaolin zusetzt, um die Porcellanmassen zu bilden und welche bis zu 6 und 7 Proc. in diesen betragen, verdankt das Porcellan seine wesentlichen Eigenthümlichkeiten, bei einer sehr hohen Temperatur zu einer Masse mit glasartigem Bruch zusammen zu sintern.

Wo phosphorsaure Kalk (Knochenasche) der Masse zugesetzt wird, dient er als Fluss in der Masse und befördert das Sintern und Glasigwerden. In dem englischen Porcellan bilden gebrannte Knochen das Hauptflussmittel.

Bei Betrachtung der Thonwaaren fällt ein Unterschied jedem auf. Die einen erscheinen nämlich auf dem Bruch dicht, fast glasartig, gleich-

sam geflossen, sind hart, mit dem Messer nicht ritzbar und klingend, mehr oder minder durchscheinend und haften nicht an der Zunge, während die anderen auf dem Bruche matt, erdig aussehen, ganz undurchsichtig sind und bei Berührung mit der Zunge daran haften. Zu der ersten Classe gehört das Porcellan in seinen verschiedenen Varietäten und das Steingut, zu der zweiten das Fayence, die ordinäre Töpferwaare und endlich die Back- oder Barrensteine, Ziegel, Ornamente, feuerfesten Steine, Tiegel u. s. w.

### Porcellan.

Das ächte oder harte Porcellan besteht aus einem Gemenge von farblosem Kaolinthon mit Feldspath als wesentlichem Flussmittel, dem bisweilen Quarz, Kreide, Gyps in weniger grossem Verhältniss zugesetzt werden. Der Kaolinthon, an und für sich unschmelzbar, würde in dem stärksten Feuer sich nur zu einer undurchsichtigen erdigen Masse brennen, auf's innigste aber mit den Flussmitteln gemengt, schmelzen diese in der hohen Weissgluth der Porcellanöfen, umhüllen die Thontheilchen, verbinden sich oberflächlich damit, füllen die Poren aus. Unter dem Mikroskop lassen sich nach Ehrenberg <sup>1)</sup> die aus aneinander gereihten Kügelchen gebildeten dadurch gegliedert erscheinenden Kaolin-Stäbchen, welche wie ein Filz zusammengehäuft sind und in der geschmolzenen Masse liegen, noch deutlich erkennen.

Nach (Schatz und Wächter <sup>2)</sup>) schmilzt 1 Thl. Kaolin mit 2 Thln. Feldspath zu einem Email, indem man nach dem Erkalten bei 500facher Vergrösserung Krystalle erkennt. 1 Thl. Kaolin mit 24 Thln. Feldspath schmilzt im Porcellanfeuer zu einem keine Krystalle beim Erkalten mehr ausscheidenden Glase. Das Porcellan soll ein Glas sein, aus dem sich Krystalle abgeschieden haben (?).

Das Porcellan wird durch die glasartig geschmolzenen Flussmittel durchscheinend wie mit Firniss getränktes Papier. Quarz wird der Masse zugesetzt, um ihre Plasticität zu vermindern, damit beim Trocknen die Formen sich weniger verändern, keine Risse entstehen und doch die Schmelzbarkeit im Feuer nicht wie durch den Feldspath vermehrt werde.

Bei weitem die meisten Porcellanwaaren erhalten einen Ueberzug von Glasur, um sie glasglatt auf der Oberfläche erscheinen zu lassen. Diese Glasur des ächten Porcellans enthält dieselben Bestandtheile wie die Grundmasse d. h. Kaolin, Quarz, Feldspath mit Kalk oder Gypszusatz, aber in solchem Verhältniss, dass sie bei niedrigerer Temperatur flüssig wird als die Grundmasse. Sie schmilzt daher bei hinreichendem Feuer ganz mit der Masse zusammen, so dass sie nicht wieder abgespalten werden kann, ist sehr hart, so dass Messer nicht einschneiden wie in die Blei- oder zinnhaltigen Glasuren. Auch ist ihre Ausdehnung in der Wärme fast dieselbe wie die der Grundmasse, wesshalb man bei dem Porcellan die Haarrisse in der Glasur kaum kennt, während bei allen anderen glasirten Thonwaaren diese Unvollkommenheit kaum ganz zu vermeiden gelingt.

Die folgende Tabelle giebt eine Reihe von Analysen der Porcellanmassen aus den bekanntesten Fabriken.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXIX, S. 106. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CVI, S. 322.

## Zusammensetzung von Porcellanmassen.

	Kiesel-erde	Thonerde	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Kali	Natron	
1. Berliner Porcellanmasse	64,80	29,00	0,60	0,80	0,45	3,65		Salvétat <sup>1)</sup>
2. „ „ 1808	66,60	28,00	0,70	0,3	—	3,4		Baumgärtner <sup>2)</sup>
3. „ „	71,34	23,76	1,74	0,57	0,19	2,00		Wilson <sup>3)</sup>
4. „ „	72,96	24,78	—	1,04	—	1,22		Couper <sup>4)</sup>
5. Nymphenbrgr. „	72,30	18,40	2,50	3,30	0,30	0,65	1,84	Vielguth <sup>5)</sup>
6. Meissner „	60,3	35,13	Spr.	0,58	Spr.	2,26	1,55	Müller <sup>6)</sup>
7. „ „	58,50	35,10	0,80	0,30	Spr.	5, 00		Salvétat <sup>1)</sup>
8. „ „ 1825	59,40	32,60	0,40	—	—	5, 5		Baumgärtner <sup>2)</sup>
9. Wiener „	59,60	34,20	0,80	1,70	1,40	2, 00		Salvétat <sup>1)</sup>
10. „ „ 1806	61,50	31,60	0,80	—	—	2, 20		Baumgärtner <sup>2)</sup>
11. „ „ 1846	71,23	25,17	2,31	—	—	1, 23		Salvétat <sup>1)</sup>
12. Böhmishe „	74,80	21,80	—	0,64	Spr.	2,48	0,58	Müller <sup>6)</sup>
13. Elgersburger „	72,77	24,53	Spr.	—	Spr.	0,94	1,61	Müller <sup>7)</sup>
14. Schlaggenwald „	71,48	23,41	1,01	0,14	0,06	3,07		Czizek <sup>7)</sup>
15. Sèvres , Geschirr	58,00	34,50	—	4,50	—	3,00		Salvétat <sup>1)</sup>
16. „ „ Sculptur	64,10	30,24	—	2,82	Spr.	2,80		„ 1)
17. „ „	67,17	26,01	—	8,02	0,01	3,09		„ 1)
18. „ „	65,70	26,00	—	5,01	0,02	2,80		„ 1)
19. „ „ chem. Geräte	58,00	34,50	—	4,50	—	3, 00		„ 6)
20. Limoges „	70,20	24,00	0,70	0,70	0,10	4,30		„ 1)
21. Foëcy „	66,20	28,00	0,70	—	—	5,10		„ 1)
22. Paris „	71,20	22,00	0,80	0,80	—	4, 50		„ 1)
23. Bayeux „	68,70	28,20	0,80	0,60	0,24	0, 15		„ 1)
24. „ „ chem. Geräte	61,61	30,01	1,66	3,66	Spr.	3, 26		„ 8)
25. Worcester „	82,00	9,10	—	1,30	7,40	—		„ 1)
26. Davenport Porcellan- schreibtafel „	37,86	47,22	—	—	—	14,64		Faisst <sup>9)</sup>

Diese Massen werden durch Vermischen von Kaolinthon mit Fluss dargestellt. Je nach der procentischen Zusammensetzung des Kaolins und des Sandes, welche beide bald mehr bald weniger Feldspath, Kiesel u. s. w. enthalten, muss auch der Flusszusatz geregelt werden. Im Allgemeinen nimmt man an, dass man auf 4 Thle. geschlemmten Kaolinthon etwa 1 Thl. abgeschlemmten durch Feldspathgehalt schmelzbaren Sand zu setzen muss, um eine Porcellanmasse zu erhalten. In Sèvres hat man gefunden, dass die Masse ohne Kalkzusatz nicht mit Glasur versehen werden kann, die nicht rissig wird. Man verleibt daher der Masse etwas Kreide ein und mischt in solchem Verhältniss die Gemengtheile, dass die in der Tab. Nr. 15 angegebene Zusammensetzung erhalten wird, wozu jetzt 70 Thle. Kaolinthon, 25 Thle. Waschsand, 8 Thle.

<sup>1)</sup> Leçons de Céramique. Diese Analysen sind von Ebelmen, Laurent, Malaguti, Berthier, Salvétat ausgeführt. — <sup>2)</sup> Prechtl, Techn. Encycl. 1852. Bd. XVIII. — <sup>3)</sup> Quaterl. Journ. of the chem. Soc. T. II, p. 154; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 153. — <sup>4)</sup> Philosoph. Mag. [3] Bd. XXXI, S. 435; Dingler's polyt. Journ. Bd. CVII, S. 196. — <sup>5)</sup> Wittstein, Vierteljahrsschr. 1855, Bd. IV, S. 533; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 164. — <sup>6)</sup> Wittstein, Vierteljahrsschr. Bd. VIII, S. 3; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 55. — <sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 363; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 122. — <sup>8)</sup> Bullet de soc. d'encourag. 1858, p. 193; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 266. — <sup>9)</sup> Faisst, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 317.



Kreide erforderlich sind. Wie sehr aber diese Verhältnisse abgeändert werden müssen, um auf 58 Thle. Kieselsäure, 34 Thle. Thonerde, 4,5 Thle. Kalk und 3 Thle. Kali in der Masse zu haben, zeigen folgende Angaben über die Mischung, in verschiedenen Jahren in Sèvres angewandt.

	1836	1837	1839	1840	1848	Sculp- tur- Masse.	Chine- sische Masse.	
Thon vom thonigen Kaolin	70	64	73	48,5	48	64	43	44
Sand „ „ „	9,2	18	—	—	48	—	16	17
„ „ körnigen „	12	15	24	49	—	—	—	—
Quarzsand von Aumont	5,8	0,16	—	4,8	—	16	16	9
Kalk als Kreide = 1: 18	3,5	2,98	3	3,73	4	4	4	5

Die Sculpturmasse erhält einen Zusatz von 16 Thln. Feldspath, die sogenannten chinesischen Massen von 21—25 Thln. plastischem Thon von Dreux. In anderen Fabriken wird die Masse zusammengesetzt:

## in B e r l i n .

für Tafelgeschirr		für Sculpturen.	
aus Kaolin von Morl . . . . .	76	aus Kaolin von Morl . . . . .	25
„ Feldspath . . . . .	26	„ „ „ Beidersee . . . . .	50
nach Mitscherlich aus:		„ Feldspath . . . . .	15
Kaolin von Morl . . . . .	76	„ reinem Sand . . . . .	10
Feldspath . . . . .	22		
gewöhnlichem Thon . . . . .	4		
um die Massen plastischer zu machen.			

## in M e i s s e n .

für Tafelgeschirr		für Ornamente.	
Kaolin von Aue . . . . .	18	Kaolin von Seilitz . . . . .	37
„ „ Sosa . . . . .	18	Quarz . . . . .	37
„ „ Seilitz . . . . .	36	Kalk von Pirna . . . . .	17½
Feldspath . . . . .	26	Porcellanscherben . . . . .	8½
Biscuitscherben . . . . .	2		

## in Wien 1812.

Kaolin von Auerbach . . . . .	72
Feldspath . . . . .	12
Quarz . . . . .	12
Gyps von Salzburg . . . . .	4

## in Nymphenburg.

Kaolin von Pessau . . . . .	62,5—65
Quarz . . . . .	19—21
Kaolinsand . . . . .	6—4
Gyps . . . . .	5—5
Scherben . . . . .	7,5—5 1)

Porcellanmassen, welche nach dem Brennen gelblich erscheinen, durch ausgeschiedenes Eisenoxyd, benimmt man diese Farbe, indem man sie beim Verglühen einem Desoxydationsfeuer aussetzt; es bildet sich kieselsaures Eisenoxydul, welches farblos ist. Bei etwas mehr Eisen bleibt aber die Masse doch gelblich und man sucht bis-

1) Ueber Zusammensetzung der chines. Porcellanmassen, Ebelmann u. Salvétat aus Journ. de pharm.; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXX, S. 122; auch Nöheres Annal. de chem. et de phys. [3] T. XXXI. p. 257.

weilen diesen Ton durch Zusatz von Kobaltoxydul zu verdecken, erhält aber leicht wolkige Waare. Setzt man aber der Masse pro Pfund oder der Glasur pro Liter 0,05—0,3 Grm. Chlorkobalt <sup>1)</sup> zu, so verflüchtigt sich dies Salz in dem Ofen theilweise und bringt eine ganz gleichmässige bläuliche Färbung hervor.

Die Glasur für das Sèvres-Porcellan besteht nur aus fein geschlemmtem Pegmatit von St. Yrieux, der auf 73,0—74,6 Kieselsäure 16,0—18,6 Thonerde, 6,6—8,4 Kali, 0,4—1,9 Kalk, 0,3 Magnesia nach den im Laufe von 20 Jahren oft wiederholten Analysen enthält. Vor 1780 setzte man auch in Frankreich die Glasur künstlich zusammen, indem man 48 Thle. unglasirt gebrannte Scherben, 40 Thle. Sand von Fontainebleau und 12 Thle. Kreide von Bougival zusammenschmolz, pulverte und schlemmte. Der bedeutende Kalkgehalt soll aber Schuld daran gewesen sein, dass die Glasur sich schwach eierschalig, d. h. nicht einförmig spiegelnd, sondern wie mit feinen Poren bedeckt, zeigte. Dieser Fehler verschwindet bei kalkhaltiger Glasur nur dann wenn sie sehr leichtflüssig ist.

Die Zusammensetzung der jetzigen Glasur in Sèvres I) und der früheren künstlichen II) unterscheidet sich wesentlich nur darin, dass in letzterer Kalk, in erster Kali die Basis ist.

	I. jetzige Feldspathglasur	II. alte Glasur
Kieselerde . . . . .	76,10	71,62
Thonerde . . . . .	15,50	17,52
Kalk . . . . .	0,17	9,38
Kali und Natron . . . . .	7,42	1,50
Wasser und Verlust . . . . .	0,81	— <sup>2)</sup>

Glasur in Berlin	in Meissen
Kaolin von Morl . . . . . 31	Kaolin von Seilitz . . . . 37
Quarzsand . . . . . 43	Quarz . . . . . 37
Gyps . . . . . 14	Kalk von Pirna . . . . . 17,5
Porcellanscherben . . . . . 12	Porcellanscherben . . . . . 8,5.

In Wien verwendet man gleiche Theile Porcellanscherben und Quarz und  $\frac{2}{5}$ — $\frac{3}{4}$  des Quarzes an Dolomit zur Glasur.

Die Analyse von chinesischer gebrannter Glasur zeigte darin

Kieselerde . . . . .	68,0	64,1
Thonerde . . . . .	12,0	10,2
Kalk . . . . .	14,0	21,0
Kali und Natron . . . . .	6,0	5,1
Spuren von Eisen . . . . .	—	—

Es soll dort die Anwendung eines dem Pegmatit sehr ähnlich zusammengesetzten Gesteines, Yeou-Ko genannt, unter Zusatz von Kalk gebräuchlich sein.

Bleckrode <sup>3)</sup> theilt mit, dass die steinartigen Concretionen in den Knoten des Bambusrohres, Tabasheer <sup>4)</sup> oder Bambuszucker genannt, in China zur Porcellanfabrikation verwandt werden. Nach Rost

<sup>1)</sup> Carré, Armengaud, génie indust. 1857, p. 262; Dingler's, polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 368. — <sup>2)</sup> Salvétat, Büllet. de la soc. d'encour. 1858, p. 198; Dingler's, polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 256. — <sup>3)</sup> Wagners Jahresber. 1860, Bd. VI, S. 303. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 109.

van Tonningen bestehen dieselben aus: löslicher Kieselerde 86,4, Eisenoxyd 0,4, Kalk 0,25, Kali 4,8, organ. Subst. Wasser 7,6.

Turner<sup>1)</sup> will in der aus Peru stammenden gleichen Concretion 30 Proc. Kali gefunden haben (?). Gentele<sup>2)</sup> schlägt vor, durch Fritten von Kaolin mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Kali die Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + (\text{K}, \text{Na})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  darzustellen, auszuwaschen, zu mahlen und zu schlemmen, und verspricht sich davon einen günstigen Erfolg, da man in Wasser unlösliche Alkalithonerde-Silicate darstellen könne, die bis zu 29 Proc. Alkali enthalten, während man im Feldspath davon nur 13—14 Proc. hat. Brogniart's Versuch, dass man aus einem procentisch dem Porcellan gleich zusammengesetzten Gemisch von reiner Kieselerde, reiner Thonerde und Kali, nicht allein keine plastische Masse sondern auch eine leichter schmelzbare als das gleichzusammengesetzte Porcellan erhält, widerspricht Gentele's Meinung natürlich nicht, und bei der an vielen Orten grossen Schwierigkeit, sich eisenfreien Feldspath zu verschaffen, namentlich für die Porcellanknopffabrikation, lohnte es wohl Versuche zu machen.

In dem Art. Thon ist schon die Rede gewesen von der Eigenschaft dieses Materiales, durch Erhitzen zu „schwinden“ (s. S. 743). Bei dem Porcellan kann das Schwinden, je nach der Zusammensetzung der Masse und ihrer Behandlung von 2 — 20 Proc. der Längendimension der Waare betragen, wenn man von der Grösse der Modelle ab rechnet, in denen sie geformt wurde. Sie schwindet beim Trocknen an der Luft, beim Verglühen und beim Scharf- oder Glattfeuer. In letzterem etwa 3mal so viel als bei dem Verglühen. Nach Brogniart beträgt das lineare Schwinden des Porcellans durchschnittlich 13 Proc., dem Volumen nach 39 Proc. Dabei hat man die auffällige Beobachtung gemacht, dass die Steigerung der Temperatur, welcher die Porcellanmasse ausgesetzt war, und durch die eine vermehrte Schwindung bewirkt wird, dennoch eine Verminderung des spec. Gewichtes der Masse hervorruft. So ist nach G. Rose<sup>3)</sup> das spec. Gewicht des Berliner Porcellans nach dem Verglühen = 2,613, nach 3 Stunden Scharfffeuer 2,589, nach 4 Stunden 2,566, nach 9 Stunden, wo das Porcellan gargebrannt war, nur 2,452. Das spec. Gewicht des Porcellans von Sèvres ist im verglühten Zustande = 2,619, im halbgebrannten = 2,440, im garen = 2,242 gefunden worden. Zwar vermindert sich das spec. Gewicht des Kaolins und des Feldspathes ebenfalls, wenn sie der höchsten Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt werden, aber es lässt sich daraus doch bei der gekannten Mischung nur eine Verminderung bis zu 2,518 berechnen. Rose pflichtet daher der Meinung bei, dass der Kaolin nicht unverändert in dem Fluss theilt sei, sondern mit dem Feldspath wenigstens theilweise neue chemische Verbindungen eingehe.

Die mechanische Bearbeitung des Porcellans besteht im Wesentlichen in Folgendem:

Die Kaolinerde, wie sie gegraben wird, ist fast stets mit Quarzkörnern, unzersetzten Gesteinkörnern und dergleichen gemengt, bald sind diese Bestandtheile in geringerer Menge vorhanden und feiner, sie

<sup>1)</sup> Edinb. Journ. of sciences Nro. XVI, S. 335. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 45. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. LXVI, S. 87; Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 109.



pfl egt dann thonige (*argileux*) Kaolinerde genannt zu werden, oder sie sind gröber und man nennt sie sandigen oder grandigen (*caillouteux*) Kaolin. Um den Kaolin rein zu erhalten, pfl egt er schon vorläufig an den Gruben geschlemmt zu werden. Die Porcellanfabriken schlemmen ihn dann nochmals mit grösserer Sorgfalt, indem man die Schlemmung mit Hülfe von 4—6 übereinander stehenden Bütten vornimmt, den rohen Kaolin gut in viel Wasser in der obersten Bütte aufschlemmt und in die darunter stehende die trübe Flüssigkeit abzapft, sobald die grössten Theile sich gesenkt haben, in gleicher Weise aber fortfährt, nur bei jeder folgenden Bütte etwas länger nach dem Aufrühren wartet ehe man abzapft.

Man wendet auch mancherlei complicitere Apparate an, namentlich um mit weniger Wasseraufwand die Schlemmarbeit zu verrichten; dahin gehören die verschiedenen Trommeln und Cylinder, die selbst gedreht werden, oder in denen Rührvorrichtungen den Thon oder Kaolin in Wasser vertheilen und woraus der aufgeschlemmte Theil in dem Maasse abläuft, als man frisches Wasser zufließen lässt.

Der Kaolinsand, der Quarz, die Porcellanscherben, der Gyps, die Kreide, müssen so fein gemahlen werden, dass sie mit Wasser einen ganz feinen unfühlbaren Schlamm bilden. Dazu benutzt man Mühlen. Um jedoch namentlich bei den härtesten Substanzen besonders dem Quarz die Abnutzung der Mühle und namentlich die Arbeit zu vermindern, erhitzt man das Gestein zum Glühen meist durch die abgehende Hitze der Porcellanbrennöfen oder in Flammöfen oder in Haufen <sup>1)</sup> mit Steinhohlen geschichtet und wirft es glühend in Wasser, wodurch es rissig und leichter zu zerkleinern wird. Man nennt dies Abschrecken. Bei der Anwendung von Holz zum Glühen muss die Beimengung von Asche vermieden werden, weil durch den Alkaligehalt leicht glasige Schlacken gebildet werden. Früher zerkleinerte man die abgeschreckten Feuersteine oder den Quarz meist unter Stampfen. Die eisernen Schuhe derselben nutzen sich sehr stark ab, so dass man das Eisen erst wieder durch Digestion mit Säure entfernen muss, der Effect der verwandten Betriebskraft ist gering, die Gebäude leiden durch die gewaltsamen Erschütterungen sehr, man wendet daher jetzt vielfach gerippte oder sechskantige Walzen an, um die Steine in höchstens faustgrosse Stücke zu zerbrechen und bringt sie dann unter schwere senkrecht stehende Mühlsteine, sogenannte Kullersteine, die auf der mit den kleinen Quarzsteinen beschickten Sohle umlaufen. Das hier erhaltene gröbliche Pulver wird gesiebt und nun auf Mühlen <sup>2)</sup> nass gemahlen, der erhaltene Schlamm mit Wasser verdünnt und durch Schlemmen die noch nicht genügend feinen Theile abgesondert und wieder gemahlen. Ob die erforderliche Feinheit erlangt sei, prüft man, indem man genügend feingeschlemmte Proben der verschiedenen trockenen Substanzen in ihrem doppelten Gewicht Wasser suspendirt, in einen graduirten Cylinder giesst und die Zeit notirt, welcher sie bedürfen, um sich bis zu einem bestimmten Punkt abzusetzen. Vergleicht man dann hiermit die Zeit, welche die in Arbeit befindliche Substanz, wenn sie ebenfalls mit dem gleichen Verhältniss Wasser gemengt ist, zum Absetzen bedarf, so ist

<sup>1)</sup> Gentile, l. c. u. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 55.

<sup>2)</sup> Gentile, deren Construction nebst Zeichnungen l. c. u. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 113.

es klar, dass sie für genügend fein gehalten werden muss, wenn sie eben so lange Zeit braucht sich abzusetzen wie die Probe; ist sie noch nicht so fein gemahlen, so setzt sie sich schneller ab und wird dann nochmals durch die Mühle passirt.

Um die Quantitäten der einzelnen Substanzen zu bestimmen, welche zur Bildung der Porcellanmassen erforderlich sind und die man nach dem Mahlen und Schlemmen im breiartigen Zustand erhalten hat, schöpft man von der wohlaufgeführten Kaolinschlempe eine kleine Probe und bestimmt darin den Gehalt an fester Substanz durch Austrocknen, wonach man berechnet, wie viel in jedem Cubikfuss Schlempe enthalten ist. Bei Quarz und Feldspath, welche ein constantes spec. Gewicht besitzen, ersterer von 2,67 letzterer von 2,55, reicht es aus, das Gewicht zu ermitteln welches ein Gefäss von bekanntem Inhalt aufnehmen vermag, das specifische Gewicht der Schlempe zu bestimmen und daraus den Gehalt an Trockensubstanz zu berechnen <sup>1)</sup>.

Die in einem Bottich zusammengegossenen Schlempen mischt man am besten, indem man sie von einem Gefäss in das andere überpumpt und dieselbe Operation mehrmals wiederholt, wobei man den Schlamm zuletzt durch Seidensiebe, die beständig geschüttelt werden, fließen lässt. Wenn man ein System von treppenförmig aufgestellten Bottichen hat, kann man das Pumpen bei der Massemischung sparen. Es ist alsdann dafür zu sorgen, dass dem Schlamme so viel Wasser entzogen werde, dass die verschiedenen Materialien sich darin nicht mehr nach ihrem spec. Gewichte absetzen und trennen können, wodurch die Mischung ungleichförmig werden müsste und dass er die genügende Consistenz zur Formung erlangt <sup>2)</sup>. Diese Verwandlung des Schlammes in einen Teig geschieht bisweilen noch, indem man denselben in flachen Kästen dem Luftzuge aussetzt, es geht dies aber zu langsam von Statten, man giesst ihn deshalb häufig in Kästen von getrocknetem Gyps. Dieselben sind leider nicht sehr oft brauchbar; auch wenn sie wieder getrocknet sind, nehmen sie das Wasser nach öfterem Gebrauche nicht mehr genügend rasch auf, weil sich die Oberfläche zu sehr verschmiert und verdichtet. Derselbe Uebelstand ist in noch höherem Maasse vorhanden, wenn man poröse Thonkästen statt des Gypses anzuwenden versucht. Ueberdies trocknet der mit den Kastenwandungen unmittelbar in Berührung befindliche Schlamm zu einer dichten Masse, die kein Wasser mehr durchlässt und Klumpen bildet, während der Schlamm in der Mitte weich bleibt, wodurch eine Masse erhalten wird, die nachher durch Kneten kaum wieder ganz homogen zu machen ist. Andere trocknen den Schlamm, indem sie flache Gefässe aus feuerfesten Steinen mauern <sup>3)</sup>, unter denen abgehendes Feuer herstreicht. Es muss die Masse fortwährend umgerührt und umgestochen werden; sie erlangt dabei weniger Bildsamkeit und ist schwer durch Kneten ganz gleichförmig zu mischen. In neuerer Zeit wendet man nicht selten die Methode an, mit Hülfe des luftverdünnten Raumes <sup>4)</sup> dem Schlamm das Wasser zu entziehen. Auf flache Pfannen, deren Boden durchlöchert und mit Wollenzeug belegt ist, wird der Schlamm gegossen; sie sind luftdicht auf flachtrich-

<sup>1)</sup> Gentile, l. c. u. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 110. — <sup>2)</sup> Beförderung des Absetzens, Scheerer, Pogg. Annal. u. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 130. — <sup>3)</sup> Gentile, l. c. m. Zeichnungen; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 57. — <sup>4)</sup> Wagner's Jahresber. 1858, Bd. IV, S. 254.

terförmige Unterlagen gesetzt, welche mittelst Röhren mit grossen Gefässen in Verbindung stehen, welche man entweder mit Wasser oder mit Wasserdampf füllt. Lässt man das Wasser ablaufen oder den Dampf sich condensiren, so werden die Gefässe luftleer, der trichterförmige Raum unter den Schlammmassen ebenfalls und die Luft drückt das Wasser aus der teigigen Masse heraus. Andere drücken den Schlamm mit Druckpumpen in zwischen Rahmen ausgespannte Flanellsäcke und erzielen so eine plastische genügend trockne Masse. Auch Schraubpressen, Hebelpressen und hydraulische Pressen werden benutzt, um den von seinem Wasser auf irgend eine andere Weise zum grössten Theil befreiten Schlamm in eine feste Teigmasse zu verwandeln, indem man ihn in Säcke von Leinen, die in Leinöl gekocht oder mit Alaun behandelt sind, einfüllt und einem langsam gesteigerten aber anhaltenden Druck aussetzt. Arbeitslohn und Säckeverbrauch sind gross, aber die Masse wird auf diese Weise im plastischsten Zustand erhalten.

Durch Kneten, Schlagen, Schneiden, Aufdrehen und endlich durch das Faulen bemüht man sich, der Masse eine vollkommene Homogenität zu ertheilen. Der geringste Mangel hierin macht es unmöglich, Geschirre zu erzeugen, welche sich beim Trocknen nicht verziehen oder viele andere schlimme Eigenschaften zeigen. Das Kneten, Schlagen und Schneiden geschieht z. Th. mit der Hand z. Th. bedient man sich dazu der Knetmühlen, hoher Cylinder in deren Axe eine Welle umläuft, an der Arme sitzen, auf welchen Messer befestigt sind, die die Masse zerschneiden durchkneten und zuletzt am Boden des Cylinders die gleichförmige Masse herausdrängen. Das Aufdrehen besteht darin, dass man Klumpen der Porcellanmasse auf die Töpferscheibe setzt, zu hohen Conus aufzieht, mit einem Messingdraht in Blätter schneidet und diese wieder zusammenknetet. Die höchste Gleichmässigkeit erlangt die mechanisch sorgfältig gemengte Masse aber erst durch das Liegen und Faulen<sup>1)</sup>. Manche versuchen das Faulen dadurch zu unterstützen, dass sie der Masse Jauche, Moorwasser oder auch Zuckersyrup oder Honig zusetzen. Man hat verschiedene Erklärungen darüber zu geben versucht, worin eigentlich die Wirkung des Faulens der Masse bestehe. Thatsache ist dass die Masse bei längerem Liegen einen sehr unangenehmen Geruch ausstösst, z. Thl. von Schwefelwasserstoff herührend, und erst schwarz wird, allmählig aber zuerst an der Oberfläche die Farbe wieder verliert. Ein Theil der Homogenität, welche dabei erlangt wird, liegt offenbar darin, dass das Wasser sich gleichmässig vertheilt und alle Theile durchdringt, dies hat mit dem Faulen nichts zu thun. Der üble Geruch und das Schwarzwerden rührt daher, dass sich durch Einwirkung organischer Materie auf Gyps Schwefelcalcium bildet, dass dieses durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird und Schwefelwasserstoffgas entwickelt, was z. Thl. Eisenoxyd in Schwefeleisen von schwarzer Farbe verwandelt, welches endlich selbst wieder oxydirt wird, wobei die schwarze Farbe verschwindet. Brogniart hat geglaubt, der dadurch veranlassten Gasentwicklung und der davon abhängenden Bewegung der Massetheilchen den Erfolg zuschreiben zu müssen. Salvétat machte geltend, dass sich hierbei wie in den schwefelhaltigen Wässern der Gegend von Aix in Savoyen Glairin oder Baregin eine

<sup>1)</sup> Wagner, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 450.



klebrige organische Substanz bilden könne, die die Plasticität vermehre (Bd. II. 1. S. 643). Die Ansicht von Ebelmen und Salvétat aber, dass bei längerer Aufbewahrung der Masse der ihm einverleibte ausserordentlich fein vertheilte Feldspath eine Zersetzung erleide wie bei der Kaolinbildung selbst, scheint das Wesen der Sache auszudrücken. Es bildet sich Kaolin und kieselsaures Alkali, ersterer vermehrt die Plasticität, wobei auch die nothwendig eintretende grössere Feinheit der zersetzten Substanz als durch Mahlen erreicht wurde, nicht übersehen werden kann. Broche <sup>1)</sup> empfiehlt der Masse durch Einverleibung von 4 Proc. dickem Theeröl, den zu allerletzt übergehenden Producten bei der Theerdestillation, die erforderliche Plasticität zu ertheilen, für die ganz kurze Masse der Porcellanknöpfe seien an 6 Proc. Zusatz erforderlich.

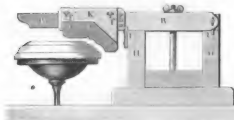
Das Formen der Porcellanwaaren wird in den meisten Fällen mit Hülfe der Töpferdrehscheibe bewerkstelligt, welche in einer aufrecht stehenden Spindel besteht, die nahe am Fussboden eine horizontale am Umfang schwere Scheibe trägt, welcher der Former mit den Füßen eine gleichmässige rotirende Bewegung ertheilt. Die Axe ist unten spitz und läuft in einem entsprechend vertieften Quarzstück, oben wird sie durch ein Lager geführt und endigt in einer Schraube. Auf diese wird die Scheibe von erforderlicher Grösse befestigt. Durch kräftiges Treten auf die untere Scheibe setzt der Former den Apparat in Bewegung, nachdem er auf die obere Scheibe, die mit einer dicken Gypsplatte bedeckt ist, einen passenden Ballen Porcellanmasse durch festes Aufschlagen befestigt hat. Fasst er die weiche plastische Masse zwischen die Hände, so bildet sich ein Cylinder, oder wenn er oben stärker drückt ein Conus mit aufrechter Spitze, drückt er stärker an der Basis, so entsteht eine Kelchform, bringt er beide Daumen in die Mitte, so höhlt er die Masse aus, entfernt er beide Daumen von einander, so erweitert sich die Höhlung, fasst er die so erhaltenen Wandungen zwischen Daumen und Hände und zieht aufwärts, so verdünnen sich die Wände und werden höher, und je nach dem Druck in verschiedener Höhe erzielt man leicht die Kelch-, Glocken-, Eiform, kurz alle Gefässe mit kreisförmigem Querschnitt. Dabei müssen die Hände durch Eintauchen in Schlicker, mit vielem Wasser angerührte Formmasse, feucht erhalten werden, weil sonst die Masse anklebt und zerreisst. Es gehört eine grosse Uebung dazu, um das Formen unter ganz gleichmässigem Druck mit den Fingern bei gleich raschem Umlauf der Scheibe für gleich weite Stellen der Gefässe und bei verminderter Schnelligkeit für die weitesten Kreise zu bewerkstelligen. Geschieht dies nicht, so verziehen sich die Gefässe beim Trocknen, indem sie ungleichmässig kleiner und in Folge davon schief werden.

Die Grösse bestimmt man meistens nur nach dem Augenmass oder hilft sich durch Aufstellen eines senkrechten mit einem auf- und niederschiebbaren Arm versehenen Stocks, wonach Höhe und Weite des auf der Scheibe umlaufenden Geschirres bemessen werden kann. Die fertige Waare wird mit einem feinen Messingdrathe von der Scheibe abgeschnitten und zum Trocknen hingestellt. Feinere Waaren werden häufig, wenn sie etwas abgetrocknet sind, nochmals auf die Drehscheibe gesetzt und mit Hülfe von scharfen Klingen nachgedreht, da es schwer ist, die Spirallinie, welche die aufsteigenden Finger beschreiben, ganz

<sup>1)</sup> Génie industr. 1860, S. 208; Polyt. Centralbl. 1861, S. 77.

unsichtbar ohne Nacharbeit zu machen und die Wandungen sehr dünn aufzudrehen. Bei Teller, Tassen und ähnlichen Formen ist es für die Arbeit förderlich, wenn man die Porcellanmasse vorher in dünne Blätter „Schwarten“ formt, was durch Auswalzen oder durch Zerschneiden gutgekneteter Blöcke mit Draht geschieht oder indem man auf einer anderen mit Leder überspannten Scheibe eine ebene Platte formt. Die Schwarten legt man auf eine Gypsform, welche auf der Drehscheibe befestigt ist, drückt sie beim Umlauf der Scheibe gleich-

Fig. 60.



mässig mit Hülfe eines Schwammes an und beschneidet den Rand, nachdem man die Aussenseite des Tellers mit einer Schablone abgedreht hat, deren richtige Führung durch einen beweglichen Arm bedingt wird. Fig. 60. Der Gyps entzieht der Masse das Wasser, so

dass die Form nach einiger Zeit weggenommen werden kann, ohne dass sich die Waare verbiegt<sup>1)</sup>. Auch Gegenstände, welche keinen kreisförmigen Durchschnitt haben, formt man mit Hülfe von Gypsformen, z. B. Sancier, aber ohne Mitwirkung der Drehbank. Man legt die Schwarte auf eine Kernform, Fig. 61, und drückt dieselbe gleichförmig an, stülpt

Fig. 61.



Fig. 62.



Fig. 63.



dann eine ein- oder mehrtheilige Form, Fig. 62, darüber, welche der Aussenseite des Geschirres die verlangte Gestalt ertheilt. — Nur wenn die Formen porös sind, so dass sie dem Thon Wasser entziehen, kann man sie abnehmen ohne dass die Masse daran haftet, und nur dann erlangt sie darin so viel Trockenheit, dass das Geschirr freistehend sich nicht mehr verbiegt. Die Gypsformen sind am leichtesten herzustellen, saugen sehr gut Wasser, nur ist dabei nicht zu vergessen, dass der Gyps sich beim Erhärten ausdehnt, dass also die Gypsform grösser wird<sup>1)</sup> als das Modell, weshalb letzteres kleiner sein muss als der zu gewinnende feuchte Thonkörper. Leider sind die Gypsformen nicht sehr fest, daher zur Formung von Gegenständen mit scharfen Hervorragungen oder bei Formen, welche aus mehreren Stücken bestehen, nicht gutanzuwenden.

<sup>1)</sup> Chevalier, mechan. Verfert. v. Thongefässen; Armengaud, Génie industr. 1854, S. 293; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 186.

<sup>2)</sup> Hubert, Bericht von Salvétat, neue Formen; Bull. de la soc. d'encour. 1858, p. 758; Dingl. polyt. Journ. Bd. 152, S. 36.

Man verfertigt dann bisweilen Formen aus porösem Thon. Bei diesen muss ihre Schwindung beim Trocknen und Brennen genau in Betracht gezogen werden. Sie sind aber theuer. Beide Formen müssen natürlich getrocknet werden, wenn eine Anzahl von Abdrücken darin gemacht ist, weil sie sonst kein Wasser mehr absorbiren. Aber nach längerem Gebrauch stellt auch dies ihre Brauchbarkeit nicht wieder her, weil sich durch feine Thontheilchen die Oberfläche verschmiert und zu dicht wird. Durch Wegnehmen der obersten Schicht mittelst Schachtelhalm oder einer Schablone wird dann nochmals nachgeholfen. Carré <sup>1)</sup> empfiehlt dem Gyps Pulver von ungebranntem Gyps, von Chamotte oder Sand zuzusetzen, wodurch die Formen poröser und länger brauchbar werden sollen. Wo die Formung der Gegenstände in einem Stück zu schwierig wird, bildet man einzelne Theile, die, nachdem sie bis zu einem gewissen Grade ausgetrocknet sind, an den Rändern mit sehr wenig mit Wasser dünn angemachter Porcellanerde bestrichen und zusammengesetzt werden. So setzt man den Fuss der Thee- Kaffee- Milchkanen stets an, der Ausguss der Theekannen wird aus zwei Theilen zusammengesetzt, die Henkel in Formen gepresst und alle einzelnen Theile angesetzt. Für die Bildung der Henkel dient häufig eine Presse, welche erst lange dünne Wulste bildet, die man auch oft noch mit der Hand durch Rollen formt, in die passende Länge zerschneidet und dann in Formen presst.

Auch durch Giessen in Gypsformen bildet man mancherlei Gegenstände entweder in einem Stück, oder man setzt die einzelnen auf diese Weise geformten Stücke zusammen mit Hülfe von dünner Porcellanmasse. Füllt man eine trockene Gypsform mit Massenbrei und lässt diesen kürzere oder längere Zeit darin verweilen, ehe man ihn wieder ausgiesst, so lagert sich eine dünnere oder dickere Schicht Porcellanmasse auf die Form ab und nach einiger Zeit kann man die Form öffnen und den durch Abgabe des Wassers an die dicke Gypsform hinreichend steif gewordenen Gegenstand herausnehmen. Selbstverständlich bedarf man viele Formen, was verhindert, dass diese sonst leichteste Art zu formen allgemein angewandt werde.

Porcellanröhren zum chemischen Gebrauch werden sehr häufig durch Giessen dargestellt; man muss aber vor dem Gebrauch sich überzeugen ob sie luftdicht sind; am besten ist es wenn sie mit einer Feldspathglasur versehen werden<sup>2)</sup>.

Die sogenannten Lithophanien werden dargestellt, indem man auf Gypsformen, welche in Basrelief die beabsichtigten bildlichen Darstellungen enthalten, eine weiche dünne Porcellanschwarte andrückt und die Rückseite ebnet oder auch einen Massenbrei daraufgiesst. Wenn so geformte Platten durch das Brennen durchscheinend geworden, so lassen sie an den dickeren Stellen weniger Licht hindurch als an den dünneren, wodurch die Modellirung sichtbar wird. Das Gefällige dieser Fabrikate liegt hauptsächlich in dem feinen Uebergang von Licht und Schatten.

Giesst man in die hierzu benutzten Formen wieder Gyps und formt auf diesem Porcellanmasse, füllt nach dem Trocknen und Verglühen

<sup>1)</sup> Armengaud, Génie industr. 1857, p. 262; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 386. — <sup>2)</sup> Deville, Compt. rend. T. LII, p. 524; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 359; auch Résal, l. c. T. LIV, p. 682 u. Bd. CLXIV, S. 286.



die Porcellanplatte mit gefärbter Glasur und bringt diese zum Schmelzen, so bildet sie eine ebene Fläche und füllt die Vertiefungen aus. Wo sie am dicksten liegt, ist die Farbe dann am dunkelsten, auf den Höhen scheint die Porcellanmasse weiss durch und giebt die Lichter. Natürlich lassen sich nur ebene horizontal während des Brennens stellbare Waaren so verzieren, weil sonst die Glasur ablaufen würde.

Manche Porcellangegegenstände werden mit der Hand geformt z. B. Statuen, Blätter, Blumen u. s. w. wenn man nur einzelne Exemplare liefert, Spitzen bisweilen indem man Tüll u. s. w. in dünne Porcellanmasse taucht, welche sich darauf ansetzt. Ebenso verfährt man, um Pflanzentheile, Blätter u. s. w. zu bilden. Beim Brennen wird die organische Substanz zerstört.

Die auf eine oder die andere Weise geformte Masse schwindet beim Trocknen stark.

Das Trocknen aller Thonwaaren erheischt Vorsicht. Es pflegt bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten nicht im Zuge vorgenommen zu werden, um möglichst gleichförmiges und gleichzeitiges Trocknen werden jedes Theiles der Stücke zu erzielen, weil wenn z. B. eine Seite schneller trocknet, diese früher als die andere sich zusammenzieht, schwindet und dadurch ganz verzerrte Formen entstehen. Man lässt stehen, bis keine Feuchtigkeit mehr entweicht, putzt bisweilen noch mit Schachtelhalm nach.

Die trocknen Porcellanwaaren, welche mit Glasur überzogen werden sollen, werden nun in den oberen Theil des Porcellanofens gebracht und durch die abgehende Hitze soweit geglüht, dass sie bedeutend an Festigkeit zunehmen, von Wasser nicht mehr erweicht werden, es aber noch mit grosser Begierde aufsaugen. Man nennt dies das „Verglühen“ oder Vorbrennen. Die verglühten Gefässe überzieht man mit Glasurmasse, indem man sie in eine Schlempe taucht, welche aus sehr feingemahlener und geschlemmter Glasurmasse besteht, die man durch fortgesetztes Bewegen durch Zusatz von Gummi namentlich von Essig suspendirt erhält. Besonders letzterer verhindert merkwürdiger Weise das Absetzen ganz auffallend, so dass geschlemmte Glasur, welche 4 Stunden brauchte, um sich aus einer nur mit Wasser bereiteten Schlempe abzusetzen, erst nach 6 Stunden sich absetzte, wenn dem Wasser  $\frac{3}{7}$  Essig zugefügt worden waren.

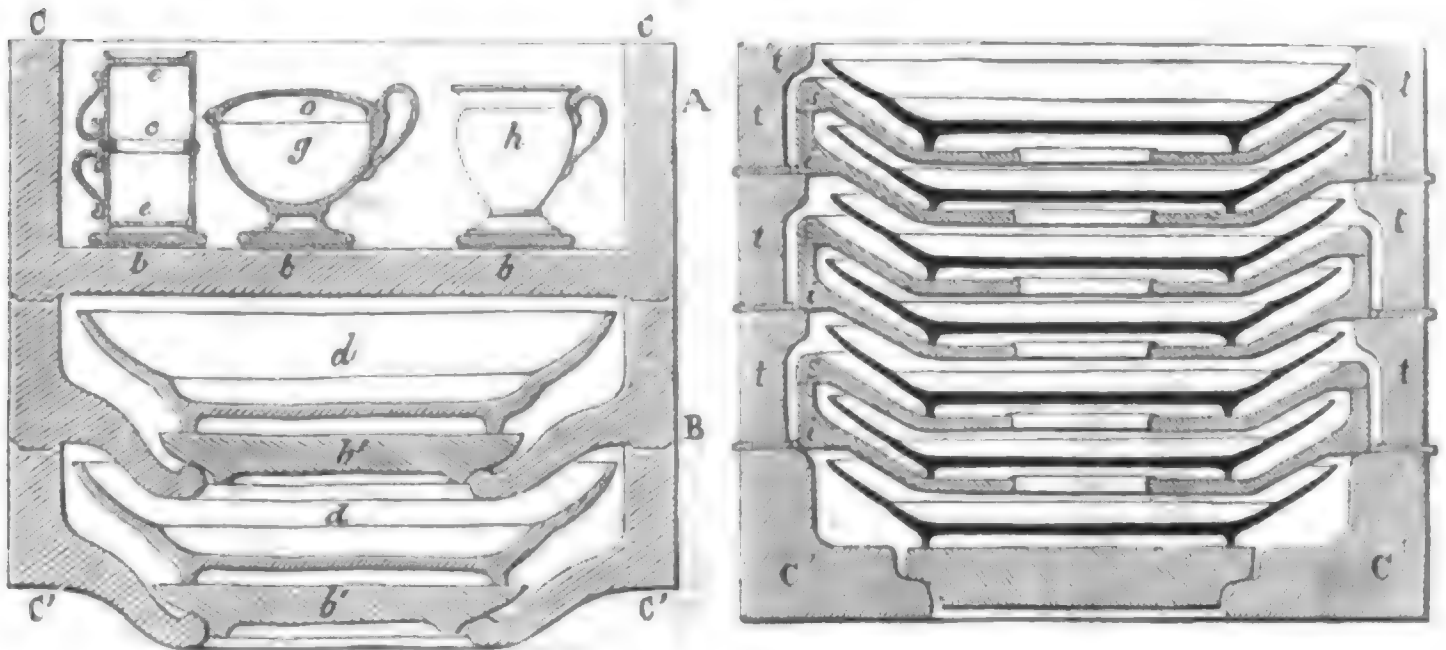
Je stärker die Wandungen der verglühten Gefässe, desto mehr Wasser absorbiren dieselben, es hängt sich daher mehr Glasur auf den dicken Stellen an als auf dünnwändigen, wenn man Schlempe von gleichem Wassergehalt anwendet. Wenn an demselben Stück sehr verschieden starke Wandungen befindlich, kann man sich nicht durch Verdünnen der Glasurschlempe helfen, höchstens durch längeres oder kürzeres Verweilen in der Glasurschlempe oder indem man die dicksten Stellen vor dem Eintauchen mit Wasser bestreicht, weil dann die schon feuchten Stellen weniger Wasser aus der Glasurschlempe aufsaugen, also auch weniger Glasur sich ansetzt. Aus diesem Grunde wird es oft nöthig, auf dünne Ränder der Gefässe nochmals Glasurbrei mit dem Pinsel aufzutragen. Ebenso müssen die Stellen, an welchen man beim Eintauchen die Gefässe gefasst hat, nachträglich mit Glasur bedeckt werden. Stellen die glasurfrei bleiben sollen z. B. die Ränder, auf welchen die Gefässe beim Brennen stehen, befreit man durch Abwischen mit einem Schwamm oder durch Schaben mit einer Klinge von der beim Eintauchen anhaftenden

**Glasur.** Will man die Oberfläche nur stellenweise mit Glasur überziehen und theilweise matt lassen, so überfährt man letztere mit einem geschmolzenen Gemisch aus Wachs und Talg oder einer Lösung von Asphalt in Terpenthinöl, da die geringste Fettigkeit das Wasseraufsaugen und den Glasurabsatz verhindert.

Nachdem die mit Glasur bedeckten verglühten Waaren getrocknet sind, bringt man sie in sogenannte Kapseln eingesetzt in den Porcellanofen, wo sie einer sehr hohen allmählig steigenden Temperatur dem „Glätt- oder Scharffeuer“ ausgesetzt d. i. glatt gebrannt werden. Die Hitze ist dabei so gross, dass sowohl der Fluss der Masse wie die Glasur schmelzen. Man muss die Porcellangeräthe in Kapseln brennen, weil man von ihnen eine vollkommen reine Oberfläche verlangt, welches unmöglich gelingen könnte, wenn die Flugasche mit der erweichten Glasur in Berührung kommen könnte, und ferner, weil die Porcellanmasse selbst erweicht und leicht zusammensinkt, so dass man schon bei vielen Formen durch Unterstützung nachhelfen muss, jedenfalls aber nicht mehr Gefässe aufeinander stellen kann, ohne dass die oberen die unteren zerdrückten, was schon meistens deshalb nicht ausführbar wäre, weil sie an den Berührungsstellen zusammenschmelzen würden.

Früher hatten die Kapseln stets die Form von niedrigen Cylindern, waren alle mit Boden versehen und einer diente dem andern als Deckel, wenn man sie in dem Ofen hoch aufeinander aufstapelte. Jetzt hat man häufig nur starke Ringe, in welche sich Scheiben von Kapselmasse einhängen lassen, die so geformt sind, dass möglichst viel Geschirre eingestellt werden können, ohne sich jedoch irgendwie zu berühren. Es wird durch die von Regnier<sup>1)</sup> erdachte Kapselform Fig. 64 eine Raum-

Fig. 64.



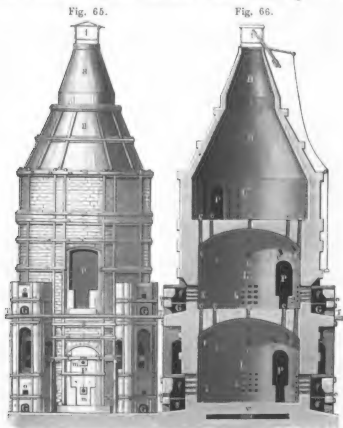
ersparung beim Glattbrennen von Tellern um ein volles Dritttheil erzielt, indem er in denselben Raum 5 Teller stellt, in den man früher nur 2 zu bringen wusste. Bei tiefen Schalen Terrinen u. s. w. wird oft noch mehr Raum erspart.

Die Kapseln verfertigt man aus dem feuerfestesten Thon den man haben kann, und setzt ihm zerstossene gebrauchte Kapseln *Chamotte*, zu,

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXV, S. 200.

um sein Schwinden und das Springen möglichst zu vermindern, eine Masse zu erhalten, die sich nach dem Brennen noch ohne allzugroße Schwierigkeit eben schleifen lässt wo dies erforderlich erscheint, die so fest ist dass sie ein hohes Aufbauen im Ofen erträgt ohne zerdrückt zu werden, die nicht geneigt ist feine Theile auf die darin befindlichen Porcellangeschirre abstäuben zu lassen „zu streuen“, die in der hohen Temperatur keine Dämpfe abgiebt, welche sich auf das Porcellan niederschlagen könnten z. B. Eisenchlorid, die weitweniger schmelzbar ist als die Porcellanmasse. Man stellt selten das Porcellan unmittelbar auf die Kapseln, sondern legt meist eine ebengeschliffene Platte aus Kapselmasse, *Pumpe* genannt, hinein oder bestreut den Boden mit feinem Sande. Die Sorgfalt, welche man auf gute Kapseln verwendet, wird reichlich belohnt durch das Aushalten von mehreren Bränden.

Die Porcellanöfen sind stehende Flammöfen. Fig. 65 und 66



stellt die in Sèvres gebäuchlichen dar. Hier sind die Räume *L* und *L'* beide zum Glattbrennen der Waare bestimmt und *L''* zum Verglühen. In sehr vielen Fabriken ist nur der untere Raum *L* zum Glattbrennen geeignet, es befindet sich dann keine zweite Seite von Feuerungen an *L'*, sondern dieser Raum wird nur durch die aus *L* entweichende Hitze geheizt und zum Verglühen benutzt. Der Vortheil, welchen man durch Nachheizen der zweiten Etage *L'*, um auch hierin glattbrennen zu



können, zu erreichen hoffte, entschädigt kaum für die sehr viel theurere Ofenconstruction. Es sind 5 Feuerungsstellen um den Ofen herum gelegt; *G* sind die mit Rosten angefüllten Aschenfalle mit den Luftzuführungsöffnungen *T*. Man entzündet das Feuer durch die Oeffnung *O* und feuert 10 bis 12 Stunden langsam allmählig stärker; dies wird das Lavir- oder Flattirfeuer genannt. Dann öffnet man die eiserne Klappe über dem Feurungsraum *f* und giebt hier gespaltene und genau von der Länge geschnittene Holzscheite auf, dass sie quer in den Feuerraum passen. Das Holz verbrennt auf dem Rost, aber der Zug von oben in den Feuerraum ist so stark, dass wenn man hier fortwährend Holz nachlegt, kaum Wärme zu bemerken ist. Die Flamme tritt durch *g* in die Oefen, spült zwischen den aus den Kapseln gebildeten 2 bis 4 Zoll von einander abstehenden Säulen herum und entweicht durch *CC* in den oberen Raum. Bei den französischen Oefen vermauert man die Aschenfallöffnungen und alle anderen des unteren Raumes, sobald die erforderliche Temperatur hier erreicht ist, öffnet die Feurungen des oberen und beschickt sie bis auch hier die Waare genügende Hitze erhalten hat, worauf man auch sie vermauert, um den Ofen langsam verkühlen zu lassen<sup>1)</sup>. Innerhalb des Ofens vor den Oeffnungen *m* werden Kapseln aufgestellt, in denen sich kleine Porcellantafeln befinden, welche man herausnehmen kann, um an diesen Probescheiben zu sehen, wie weit die Wirkung des Feuers auf das Gut gediehen, ob man noch mehr Hitze geben muss oder aufhören kann. Während des Scharffeuers sintert zuerst die Glasur, später beginnt sie zu fließen und glasartig glatt zu erscheinen, dabei schmilzt auch der Fluss in der Porcellanmasse und man erkennt an der Durchsichtigkeit der Masse und der erreichten Glätte der Glasur, dass die Hitze hoch genug gewesen und lange genug eingewirkt hat. Während des Flattirfeuers enthalten die Feuergase noch freien Sauerstoff 4 Thle. auf 15 Thle. Kohlensäure und 81 Thle. Stickstoff, während des Scharffeuers hat man eine reducirende Atmosphäre im Ofen auf 19 Thle. Kohlensäure und 76 Thle. Stickstoff 3 Thle. Kohlenoxyd und 1 Thl. Wasserstoffgas enthaltend.

Nach Salvétat bedarf man, um 1600 Pfund Porcellanwaaren einzusetzen, circa 25500 Pfund Kapseln und Pumbse, die also 16 mal so viel wiegen als die zu gewinnende Waare, und mit ihr erhitzt werden müssen. Ein Brand erforderte 25000 Pfund Pappel- und Birkenholz, also pro Pfund eingesetzter Waare 15 Pfund Holz. In den nach Vital-Roup<sup>2)</sup> construirten Oefen mit Steinkohlenfeuerung<sup>3)</sup> sollen 8 Pfund Steinkohlen ausreichen<sup>3)</sup>. Die Gase der Steinkohlenfeuerung enthielten nach 30 stündigem Brande neben 16,3 Thln. Kohlensäure und 78 Thln. Stickstoff 4,6 Thle. Kohlenoxyd, 0,7 Thle. Wasserstoff und 0,3 Thle. Schwefelwasserstoff.

Die Brände pflegen 24 bis 30 Stunden in Anspruch zu nehmen. Nach genügender Abkühlung, während welcher alle Oeffnungen sorgfältig vermauert werden, werden die Waaren ausgetragen und sortirt. Sehr viele Stücke pflegen nicht frei von Fehlern zu sein. Manche zeigen Risse in der Masse, die bisweilen schon in der kurzen wenig

<sup>1)</sup> Gentele, schwed. Ofen; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 89. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CIV, S. 236 u. 436. — <sup>3)</sup> Steinkohlenöfen in Waldenburg; Verhandlung zur Beförd. d. Gewerbl. in Preussen 1859, S. 122.; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 176. — <sup>4)</sup> Oefen zu Bayeux. Bull. de la soc. d'encour. 1858, Avril, p. 193; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 256.

bildsamen Porcellanmasse beim ungleichmässigen Trocknen entstanden und nun erst sichtbar werden, bisweilen dadurch veranlasst worden sind, dass die Gefässe auf den Pumps anhaften und mit diesen nicht gleichmässig schwinden. Das Verziehen rührt theils davon her, dass die Hitze stärker auf die eine als andere Seite des Stückes eingewirkt hat, oder dass die Mischung der Masse keine ganz gleichmässige war, oder dass man Formen gebildet hat, die ungeeignet sind. Wund nennt man Formentstellungen, die daher rühren, dass die Masse beim Formen stellenweise grösserem Drucke unterworfen wurde, solche Theile schwinden weniger als die anderen. Dieser Fehler wird jedoch schon beim Verglühen in der Regel bemerkbar. Wenn die Kapseln „streuen“ kleine Theilchen sich von ihnen ablösen und auf die Glasur fallen, wenn Rauch in sie eindringt, so bilden sich Flecken. Eine gelbe Färbung rührt bisweilen ebenfalls von eingedrungenem Rauch, bisweilen daher dass die Flamme rauchfrei war und oxydirend auf das Eisen wirkte, welches dann nicht mehr als farbloses kiesel-saures Eisen-oxydul sondern als rothes Eisenoxyd in der Masse enthalten ist. Blasen entstehen offenbar durch Gasentwicklung in den Glasurbestandtheilen, sie zeigen sich am öftesten wenn das Feuer zu stark war. Einer der sehr häufigen Fehler des Porcellans ist die sogenannte Eierschaligkeit der Glasur, Mangel an Glanz und unzählige Poren. Es kann herrühren von ungenügendem oder zu starkem Feuer, liegt aber zumeist in der Zusammensetzung der Glasur. Bisweilen schreibt man es dem Gypszusatz in der Glasurmasse zu, Andere haben die eierschalige Glasur durch Zusatz von Gyps, wodurch sie leicht flüssiger wird, in eine gute verwandelt. Ist die Glasur zu flüssig, so wird sie von der Masse aufgesaugt ehe diese selbst erweicht, ist sie zu schwerflüssig so fliesst sie nicht genügend und scheint bei mangelndem Kalkgehalt der Masse zu wenig Neigung zu haben, gleichmässig darauf zu fliessen.

Wird die Glasur zu dick aufgetragen, so ist sie bisweilen geneigt zum Reissen. Es zeigen sich Sprünge, die sich leicht in die Masse selbst fortsetzen, auch wenn die Ausdehnung der Glasur und der Masse gut mit einander stimmen. Bei Porcellan, wo dies leichter zu erreichen ist, hat man selten obwohl immer einzeln bei grösseren Stücken mit Haarriessen in der Glasur zu kämpfen. Aus China aber kommen bisweilen solche Gefässe zu uns und werden sehr geschätzt, welche ganz mit Glasurrissen bedeckt sind<sup>1)</sup>. Man hat sie künstlich nachzuahmen gesucht, ohne mit Sicherheit dahin zu gelangen. Die Chinesen sollen zu dem Zweck der Glasur Talk zusetzen.

Die Stellen, welche während des Brandes mit dem Pumps und mit dem daraufgestreuten Sande in Berührung waren, sind rauh, die Ränder, welche deshalb nicht mit Glasur bezogen werden konnten, sind nicht glasglänzend; fehlerhafte Stellen können oft auf dieselbe Weise wie jene nachgebessert werden. Man schleift dieselben nämlich erst auf einer rasch rotirenden Eisenscheibe, welche man mit einem gefrittetem und zerstoßenen Gemenge bestreut, das aus feinem Quarzsand mit 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Porcellanmasse hergestellt wird, dann mit Schmirgel und polirt zuletzt mit Eisenroth besser mit Zinkweiss.

Von dem eigentlichen harten Porcellan unterscheidet sich das

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 286: Liebig u. Kopp's Jahresber. Bd. I. S. 1066.

weichere englische Porcellan am wesentlichsten dadurch, dass seine Glasur nicht ein Feldspathglas sondern ein borsäurehaltiges Bleiglas ist und dass die Masse stets ausser Kaolin Knochenerde enthält. Die Masse ist aber wie das harte Porcellan nach dem Brennen durchscheinend, besitzt glasartigen Bruch, aber sie schmilzt bei einer Temperatur, wobei echtes Porcellan noch nicht gar gebrannt ist, und die Glasur ist so weich dass Messer sie ritzen. Die grosse Plasticität der Masse gestattet die Erzeugung sehr schöner Formen, die geringe Hitze, welche zum Brennen erforderlich, macht die Waare billig, die glänzende gut geflossene Glasur das Ansehen sehr elegant, das Einbrennen der Farben auf der weichen Glasur ist leicht und befördert die schöne Decoration, aber der Nachtheil des leichten Springens bei raschem Temperaturwechsel ist nicht aufzuheben. Die Waare muss im ersten Feuer ziemlich gar gebrannt werden, weil die Bleiglasur weit leicht flüssiger als die Masse und von derselben wesentlich in der Zusammensetzung verschieden ist, nur bei niedriger Temperatur eingebrannt werden kann und die leichter schmelzbare Masse noch vorsichtiger vor dem Ueberhitzen und Sinken im Feuer behütet werden muss.

Die Masse dieser Porcellansorte wird aus thonigem Kaolin bisweilen unter Zusatz von plastischem Thon mit Feuerstein mit Cornish-stone und Knochenerde zusammengesetzt. Der Cornish-stone auch Cornwallisstein genannt wird in Cornwallis bei Tregonighill bei Hellstone in grossen Blöcken gebrochen. Man erkennt darin Quarzkörner von jeder Grösse, wenig fast ganz eisenfreien Glimmer und verwitterten erdigen Feldspath. Liegt der Stein einige Monate der Luft und dem Regen ausgesetzt, zerfällt er in abschlämmbaren Kaolin und Quarzkörner. Er besitzt im gemahlenen Zustande ein specif. Gewicht = 2,666, sieht getrocknet etwas gelblich aus und sintert im Porcellanfeuer zu einer festen Masse. Die Knochen werden meist aus den südamerikanischen Schlächtereien bezogen oder sonst frische Knochen gekauft, durch Kochen mit Wasser von Fett befreit, in Retorten geglüht, um die Destillationsproducte zu gewinnen, dann im Flammofen die Kohle verbrannt. Knochen, die in der Erde gelegen haben, sind in der Regel zu eisenhaltig. Nach älteren Vorschriften bereitete man die Masse zu weichem englischen Porcellan aus: Thonigem Kaolin 11—41 Thle., plastischem Thon 19—10, Feuerstein 21—6, Knochenerde 49—43. Jetzt stellt man schöne Massen dar, die man aus: Thonigem Kaolin 30 Thle., Cornish-stone 25, Feuerstein 5 und Knochenerde 40 Thle. zusammensetzt.

Will man noch leichter schmelzbare Massen erhalten, wobei der Feldspathgehalt des Cornish-stone als Alkali enthaltender Gemengtheil nicht mehr zulässig ist, da er eine höhere Temperatur zum Erweichen verlangt, so bildet man einen künstlichen Fluss aus 33 Thln. Quarz, 65 Thln. phosphorsaurem Kalk, 2 Thln. Potasche und setzt 100 Thle. hiervon zu 22 Thln. Kaolin. Die Zusammensetzung des Flusses ist aber häufig verschieden; so setzt man ihm oft Borax und Zinnoxid zu z. B. 40 Thle. Cornish-stone, 28 Thle. Quarzsand, 20 Thle. Soda, 7 Thle. Borax, 5 Thle. Zinnoxid und giebt, um die Masse herzustellen, zu 33 Thln. thonigem Kaolin 45 Thle. plastischen Thon, 7 Thle. Cornish-stone, 3 Thle. Quarz, 52 Thle. Knochenerde, 7 Thle. obigen Flusses.

Als Beispiele für die Zusammensetzung von Glasuren für diese Massen mögen folgende Verhältnisse dienen: 48 Thle. Feldspath, 9 Thle. Feuerstein, 22 Thle. krystallisirter Borax und 21 Thle. Flintglas, die



man frittet und beim Mahlen mit 11—12 Thln. Mennige vermischt, oder 34 Thle. Cornish-stone, 17 Thle. Kreide, 15 Thle. Feuerstein, 34 Thle. Borax gefrittet, 69 Thle. hiervon mit 10 Thln. Cornish-stone und 21 Thln. Bleiweiss gemischt, oder 20 Thle. Kaolin, 17 Thle. Quarz, 19 Thle. Borax, 23 Thle. Mennige,  $11\frac{1}{2}$  Thle. Flintglas,  $6\frac{1}{2}$  Thle. krystallisirte Soda,  $2\frac{1}{2}$  Thle. Zinnoxid und 1 Thl. Kobaltoxyd, oder man stellt auch nach Rose eine bleifreie Glasur dar, indem man 44 Thle. Feldspath mit 8 Thln. Sand, 5 Thln. Kaolin, 28 Thln. Borax und 10 Thln. Pottasche zusammenschmilzt, der man noch 3 Thle. Borax mehr zusetzen kann.

Couper<sup>1)</sup> hat englisches Porcellan aus verschiedenen Fabriken der Analyse unterworfen und dabei folgende Zusammensetzung gefunden:

	Couper	Couper	Crichton
Kieselerde . . . . .	39,88	40,40	39,68
Thonerde . . . . .	21,48	24,15	24,65
Magnesia . . . . .	—	0,43	0,31
Kalk . . . . .	10,06	14,22	14,18
Phosphorsaurer Kalk { n. Eisenoxydul }	26,44	15,32	15,39
Alkali . . . . .	2,14	5,28	5,79

Unter den Namen Parian und Carrara werden seit 1848, wo Copeland zuerst eine solche Masse in den Handel gebracht hat, Massen zu Statuen Vasen und dergleichen verbreitet, die meist unglasirt gelassen werden, in der That den Marmor an Schönheit noch übertreffen. Das Parian ist stets stark gelblich gefärbt und dient zu Statuen. Die Färbung scheint von in den Materialien enthaltenem oder absichtlich zugesetztem Eisen herzuführen, welches bei der geringen Temperatur des Brennens nicht in kieselsaures Eisenoxydul verwandelt wird oder sich beim Erkalten als Oxyd in der Masse ausscheidet. Die genügende und vollständige Ausscheidung des Oxyds um die gewünschte Farbe zu erhalten soll häufig nur bei mehrmals wiederholtem Brennen im Oxydationsfeuer zu erreichen sein (Salvétat). Andere geben an, dass man sie durch Zusatz von chromsaurem Kali oder chromsaurem Blei erziele. Es scheint dies nicht richtig, da in dem Ofen zeitweise desoxydirende Feuergase sich befinden, welche gar zu leicht die Chromsäure reduciren müssen, späteres Oxydationsfeuer kann sie nicht wieder herstellen. Der Carrara ist weiss etwas wenig durchscheinend und wird zu Ornamenten benutzt. Nach einer Mittheilung im Londoner Ausstellungsbericht von 1851, Bd. III, S. 366, fand man Parianporcellan zusammengesetzt aus 63,74 Thln. Kieselerde, 29,71 Thln. Thonerde, 1,41 Thln. Kalk, 4,39 Thln. Natron, 0,41 Thl. Magnesia. Salvétat hat verschiedene Proben von Parian untersucht, in einigen Knochenerde in anderen Baryt in allen ohngefähr 12 Proc. Alkali gefunden; in von Copeland erhaltener Masse ergab die Analyse: 6,40 Thle. Verlust durch heftiges Feuer, 58,51 Thle. Kieselerde, 21,00 Thle. Thonerde, 1,0 Thle. Eisenoxyd, 0,14 Thle. Kalk, 0,05 Thle. Magnesia, 11,40 Thle. Kali, 5,08 Thle. Natron.

Die Masse schwindet sehr stark, sie lässt sich am besten durch Giessen formen, aber auch in Formen pressen, während sie auf der

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [3.] T. XXXI, p. 435. — Dingl. polyt. Journ. Bd. CVII, S. 197.

Drehbank nur sehr schwierig zu behandeln sein würde. Sie brennt sich bei derselben Temperatur wie feines Steingut gar, und man kann sie mit glänzender Bleiglasur versehen.

Nach Salvétat erhält man ähnliche Waaren, wenn 100 Thle. krystallisirter Feldspath von Bayonne mit 40 Thln. geschlemmtem Kaolin und 10 Thln. Thon von Dreux zu Masse vereinigt und schwach gebrannt werden, besser soll das Resultat ausfallen, wenn man 4 Thle. krystallisirten Feldspath mit 1 Thl. kohlen saurem Kali zusammenschmilzt und 7 Thle. dieser Fritte mit 15 Thln. Kaolin und 15 Thln. Thon von Dreux zusammen verarbeitet.

Nach einer anderen Vorschrift sollen 80 Thle. Quarzsand, 35 Thle. Feldspath, 15 Thle. Cornish-stone und 12 Thle. Pottasche gefrittet und 50 Thle. davon mit 35 Thln. Feldspath, 35 Thln. geglühtem Feldspath, 75 Thln. Kaolin, 75 Thln. Knochenerde und 15 Thln. Flintglas die beste Masse liefern.

In dem Zeitraum von 1750—1804 fabricirte die berühmte Porcellanfabrik von Sèvres ein Porcellan, welches diesen Namen nur in Folge des Aussehens und der mechanischen Hülfsmittel zur Herstellung dieser Waaren verdient; seiner Zusammensetzung nach weit richtiger aber als Glas betrachtet werden muss. Es wird als weiches französisches Porcellan (*Porcelaine tendre*) bezeichnet. Die Masse ist so wenig plastisch, dass sie, auch wenn man ihr schwarze Seife und Leim etwa 12 Proc. zusetzt, sich nur schwer formen lässt, am besten in Gypsformen und nach dem Trocknen durch Abdrehen. Die Mischung von Seife und Leim wird *Chimie* und die damit versetzte Masse *Pâte chimisée* genannt. Beim ersten Brande wird sie sofort glasig, saugt daher nicht mehr die Glasur auf, kann daher nicht durch Eintauchen sondern nur durch Begiessen mit Glasur versehen werden. Diese ist stets bleihaltig. Bei der Temperatur des Porcellanverglühofens wird sie gar gebrannt. Nach Analysen von Salvétat enthält sie 72 — 78 Proc. Kieselerde, nur 1 — 3 Proc. Thonerde, 15 — 16 Thle. Kalk und 5 — 8 Thle. Kali und Natron.

Es wird eine Fritte bereitet, welche auf 90 Thle. Kieselerde 3 Thle. Kalk, 5 Thle. Kali und 2 Thle. Soda enthält, die man gewinnt, wenn 22 Thle. Salpeter, 7,2 Thle. Kochsalz, 3,6 Thle. Alaun, 3,6 Thle. trocknes kohlen saures Natron und 60 Thle. Sand von Fontainebleau zusammengeschmolzen werden, wobei viel Alkali verdampft, oder indem man 20 Thle. Scherben von diesem weichen Porcellan, 72 Thle. Sand, 4 Thle. kohlen saures Kali und 4 Thle. kohlen saures Natron zusammenfrittet.

75 Thle. dieser Fritte mischt man mit 8 — 16 Thln. Mergel und 17—8 Thln. Kalk je nach dem Kalkgehalt des ersteren. Es scheint, dass in Persien eine ähnliche Sorte Geschirre fabricirt wird.

Die Glasur für das weiche französische Porcellan besteht aus 38 Thln. Bleiglätte, 27 Thln. Sand, 11 Thln. Feuerstein, 15 Thln. Pottasche und 9 Thln. Soda, die zweimal zusammengeschmolzen werden.

Jetzt wird fast keine Anwendung mehr von dieser Composition gemacht.

Es schliesst sich die Fabrikation der Porcellanknöpfe dieser Porzellansorte am nächsten an. Sie bestehen entweder aus reinem Feldspath, den man fein pulvert, mit Säure von seinem geringen Gehalt an Eisen befreit, mit etwas Milch oder auch mit in Borax gelöstem Casein

versetzt, um die Knöpfe unter einer starken Presse, 500 auf einmal, formen zu können, oder man setzt dem Feldspath auch etwas Knochenerde hinzu. Die ersteren werden Strass-, die letzteren Achatknöpfe genannt. Czjzek<sup>1)</sup> fand in französischen Strassknöpfchen 69,2 Thle. Kieselsäure, 16,4 Thle. Thonerde, 0,4 Thle. Eisenoxyd, 2,4 Thle. Kali, 0,1 Thl. Magnesia, 11,2 Thle. Kali und Verlust. Die milchweisse Farbe dieses Glasflusses wird offenbar durch den Ueberschuss an Kieselerde erzielt. In Muffelöfen werden die Knöpfe gebrannt. Die gefärbten Knöpfe werden erhalten, indem man für Blau Kobaltoxydul, für Grün Chromoxyd, für Grün Nickeloxyd, für Braun chromsaures Eisenoxyd, für Schwarz Kupferoxyd der Masse einverleibt. Zeichnungen auf den Knöpfen werden hervorgebracht, indem man die auf endloses Papier gedruckten Farben auf die Knöpfchen abdrückt und bei Kirschrothglühhitze einbrennt.

Das Verzieren der Thonwaaren, namentlich der feineren Sorten also besonders des Porcellans, durch Färbung und Auflegen von Gold oder Silber wird ausserordentlich häufig angewandt, jedoch in der verschiedensten Weise. Bisweilen färbt man die Masse selbst, dies findet jedoch am häufigsten Anwendung bei feinem Steinzeug, bisweilen trägt man die Farbe auf das verglühte Geschirr auf und überzieht es erst dann mit Glasur und brennt sie zugleich mit dieser ein; oder man färbt die Glasurmasse selbst durch Zusatz färbender Metalloxyde. In allen diesen Fällen muss die Farbe die zum Einbrennen der Glasur erforderliche Hitze ertragen, sie werden daher Scharfffeuerfarben genannt. Es sind dazu besonders verwendbar Uranoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxyd, Chromoxyd, Iridium und Platin, Mangan-, Eisen- und Titanoxyd und Zinkoxyd, welches zur Verdünnung und Schönung der Farben dient. Auch Antimonoxyd mit Bleioxyd zu Neapelgelb zusammengeschmolzen findet Anwendung. Werden die Farben erst nachdem die Glasur eingebrannt ist aufgetragen, so geschieht dies bisweilen durch Eintauchen oder Begiessen der Waare mit der durch irgend ein klebriges Bindemittel haftend gemachten fein gemahlenen Farbe, oder das Auftragen findet mit dem Pinsel, oder durch Ueberdruck von auf Papier gedruckten Zeichnungen statt. Gold, Silber und Platin trägt man mit dem Pinsel auf. Diese Farben werden durch Erhitzen der Gefässe in einer Muffel bis zu starkem Glühen eingebrannt und heissen deshalb Muffelfarben. Manche färbende Metalloxyde besitzen schon für sich die gewünschte Nüance und werden nur mit einem Fluss versetzt, der sie beim Schmelzen einhüllt und auf der Waare befestigt, dies sind die sogenannten Frittefarben; solche dagegen die erst mit Kieselsäure oder Borsäure eine chemische Verbindung eingehen, Gläser bilden müssen, um die erforderliche Farbe zu zeigen, wie Kobaltoxydul und Kupferoxyd, heissen Schmelzfarben.

Eine grosse Erleichterung für die Porcellanmalerei ist es, dass man jetzt den Farben durch vorheriges Zusammenschmelzen mit dem Fluss bereits wenigstens annähernd die Nüance ertheilt, mit welcher sie nach dem Einbrennen sich zeigen. Nur bei Farben aus Gold, Purpur Carmin oder Violett, ist dies nicht immer der Fall. Aber auch diesen giebt man jetzt öfter durch Zusatz von Carthamin nach Salvétat's Vorschlag den Ton, den sie nach dem Einbrennen zeigen. Das als Blend-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 122.



farbe angenommene Carthamin verbrennt ohne weitere Einwirkung. Der Maler kann daher jetzt viel besser als früher die Wirkung der Farben schon während der Arbeit beurtheilen.

Von dem Bemalen der Thonwaaren (Siderolith, Terralith) mit Firnisfarben, die nicht eingebrannt sondern nur scharf getrocknet werden, und von dem Vergolden durch Auftragen von Blattgold oder Bronze ist hier nicht die Rede. Diese Art Verzierung hat nichts Eigenthümliches, sie wird gerade so auf Porcellan wie auf Papiermaché oder Holz oder Blech ausgeführt <sup>1)</sup>.

Die Porcellanfarben müssen alle durch das Einbrennen so fest darauf befestigt sein, dass sie annähernd der Reibung so gut wie die Glasur selbst widerstehen, dass sie keine chemische Veränderung durch die im gewöhnlichen Gebrauch damit in Berührung kommenden Substanzen schwache Säuren heisses Fett u. s. w. erleiden, oder aufgelöst werden, sie müssen leichter schmelzbar sein als die Unterlage, damit sie bei einer Temperatur, die das Geschirr ohne zu sehr zu erweichen jedenfalls unter Mitwirkung des ihnen zugesetzten Flusses glasartig fließen, jedoch ohne so flüssig zu werden, dass sie sich ausbreiten und dabei muss ihre Ausdehnung durch die Hitze der Unterlage angepasst sein, damit sie beim Erkalten nicht rissig werden und abspringen.

Allen diesen Anforderungen entsprechen nur folgende Metalloxyde und Metalloxydverbindungen <sup>2)</sup>:

Kobaltoxydul und salpetrigsaures Kobaltoxydalkali für Blau und Schwarz.

Manganoxyd für Violett, Braun und Schwarz.

Uranoxyd für Orange und Schwarz.

Iridiumoxyd für Schwarz.

Eisenoxyd für Roth, Braun, Violett, Gelb und Sepia.

Titanoxyd und Antimonoxyd für Gelb.

Kupferoxyd und Kupferoxydul für Grün und Roth.

Chromoxyd für Grün.

Chromsaures Eisenoxydul für Braun.

Chromsaures Bleioxyd für Gelb.

Chromsaurer Baryt für Gelb.

Chlorsilber für Gelb.

Goldpurpur für Purpur Rosenroth und Violett <sup>3)</sup>.

Der Fluss, welcher den Farben zugesetzt wird, muss einerseits der Masse oder der Glasur und dem Hitzgrad angepasst sein, andererseits den Farbestoffen, da diese verschieden auf den Fluss einwirken und zum Theil seine Schmelzbarkeit sehr vergrössern.

In der Porcellanmalerei dienen gewöhnlich folgende sieben Flussmischungen zu der Befestigung der Farben. Für verschiedene Glasuren finden jedoch nicht selten etwas abweichende Mischungen Anwendung. Im Wesentlichen enthalten alle kieselsaures Bleioxyd und Borsäure.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 157. Wagner's Jahresber. 1858, S. 255 und 1855, S. 159. Knapp, Ber. der Münchener Ausstellung 1854, München 1855. Gruppe IX, S. 26. — <sup>2)</sup> Wächter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 115; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXI, S. 274; ferner Salvétat, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 383; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 367. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVII, S. 125; Bd. CX, S. 103; Bd. CXXXV, S. 205; Bd. CXLV, S. 447; Bd. CLI, S. 125; Bd. CLXIII, S. 449.

1. Rocaillefluss 3 Thle. Mennige, 1 Thl. Sand und  $\frac{1}{2}$  Thl. geschmolzener Borax werden in raschem Feuer im Tiegel geschmolzen, ausgegossen und gepulvert durch Stossen im Porcellanmörser, zerrieben mit Wasser auf einer mattgeschliffenen Porcellanplatte mit Porcellan- oder Quarzreiber in feines Pulver verwandelt. Glasplatten geben leicht zuviel ihrer Substanzen beim Reiben ab. Hornspatel sind am Zweckmässigsten beim Zusammenstreichen, weil Metallspatel leicht durch Abnutzung die Farbe alteriren, Elfenbeinspatel ebenso durch Einmischung von Knochenasche. In neuester Zeit braucht man gehärtete Kautschuckspatel mit dem besten Erfolg.

2. Für graue Farben wird derselbe Fluss benutzt aber im eisernen Mörser zerrieben.

3. Für Carminfarben 1 Thl. Minium, 3 Thle. Sand, 5 Thle. gebrannter Borax ohne die Schmelze auszugiessen.

4. Für Purpur 4 Thle. Sand, 3 Thle. Minium, 6 Thle. Borax; eine ältere Vorschrift verlangt 3 Thle. Mennige, 1 Thl. Sand, 2 Theile geschmolzenen Borax.

5. Für Violett 1 Thl. Sand, 4 Thle. Minium, 4 Thle. krystallisirte Borsäure, nach einer anderen Vorschrift 1 Thl. Sand,  $13\frac{1}{2}$  Thle. Minium,  $5\frac{1}{2}$  Thle. Borsäure.

6. Für Roth und Blau 1 Thl. Sand, 6 Thle. Mennige, 3 Thle. krystallisirte Borsäure.

Von anderen wird der Fluss für Grün mit Nro. 6 bezeichnet und zusammengeschmolzen mit 8 Thln. Minium, 2 Thln. krystallisirter Borsäure, 1 Thl. Sand; oder 8 Thln. Mennige, 1 Thl. krystallisirter Borsäure und 2 Thln. Sand.

Es ist eine nachtheilige Gewohnheit von manchen Praktikern die geschmolzenen Flüsse in Wasser auszugiessen, da dasselbe wechselnde Quantitäten Borsäure löst.

7. Für Metalle wendet man basisch-salpetersaures Wismuth an, und mengt mit  $\frac{1}{2}$  Thl. davon 1 Thl. geschmolzenen Borax.

Salvétat beschreibt die Anfertigung der wichtigsten Malerfarben genau, wir wollen das principiell Interessanteste davon mittheilen:

Grau. Früher hat man Grau und Schwarz fast nur durch Mischungen von Eisenoxyd und Kobaltoxydul mit den Flüssen erzeugt, jetzt wird vorzüglich Platin in Pulverform für ein schönes Grau empfohlen. Frick in Berlin hat zuerst gezeigt, dass Iridium das beste Schwarz liefert, Salvétat hat durch Glühen von Platinsalmiak erhaltenes metallisches Platin als Grau eingeführt, was den Vorzug hat, sehr leicht dargestellt zu werden, keine Farbe, der es zugemischt wird, im Feuer zu verändern. Man benutzt dazu einen aus 1 Thl. Mennige, 2 Thln. Sand und 1 Thl. geschmolzenem Borax bereiteten Fluss und zwar 3 Thle. davon auf 1 Thl. Platinpulver. Iridium ist zu diesem Zwecke viel theurer, Palladium giebt ein blasseres, Ruthenium ein fuchsiges Grau.

Das Eisen- und Kobaltoxydul mit Gelb, Roth und Blau gemischt, kann übrigens recht gute verschieden nancirte Grau liefern.

Um Schwarz darzustellen mischt man Lösungen von Eisenoxydul und Kobaltoxydul in Salzsäure, fällt durch kohlensaures Natron, lässt sich den gut gewaschenen Niederschlag an der Luft oxydiren, calcinirt ihn dann mit seinem doppelten Gewicht Kochsalz, wäscht wieder aus und versetzt mit Fluss Nro. 6 oder 2 wenigstens in 3 bis

5fachem Gewicht. Auch mit Chromoxyd lässt sich sehr schönes und wohlfeiles Schwarz herstellen. <sup>1)</sup>

Blau bereitet man, indem man 6 Thle. schwarzes Kobaltoxyd mit 50 Thln. Sand, ebensoviel Minium, 12 Thln. kohlensaurem Natron und 15 Thln. kohlensaurem Kali, 6 Thln. Kalisalpeter schmilzt bis sie ruhig fließen. Setzt man dabei 4 Thle. kohlensaures Manganoxydul zu, so erhält man einen indigblauen Ton, durch grössere Quantitäten Zinkblumen azurblaue Töne; z. B. Thle. Zinkblumen, 2 Thle. kohlensaures Kobaltoxydul mit 10 Thln. obiger Schmelze eingeschmolzen, zerrieben und 2 Thle. davon mit 1 Thl. der ersten Schmelze nebst Fluss gemischt liefert himmelblau.

Gelb <sup>2)</sup>. Wenn 1 Thl. dunkles Urangelb mit 3 Thln. Fluss Nr. 3 im Mörser gemischt wird so lässt sich damit schönes dunkles Gelb erzielen.

Schmilzt man bei gelindem Feuer 420 Thle. Minium, 90 Thle. krystallisirte Borsäure, 120 Thle. Sand, 120 Thle. *Antimonium diaphoreticum* unter Zusatz von 30 Thln. Eisenoxyd zusammen, so erhält man ein dunkles Gelb; wird statt des Eisenoxydes Zinkoxyd zugesetzt so gewinnt man ein helles Gelb. Beide lassen sich zu verschiedenen Nüancen mischen.

Aus Cassinusschem Purpur werden die schönsten Carminroth, Purpur und Violett erhalten. Indem man etwas Chlorsilber und dreimal so viel als Purpur eines Flusses aus 4 Thln. Sand 3 Thln. Minium und 3 Thln. geschmolzenem Borax bereitet, nass zusammenreibt erhält man Carmin. Zu Purpur wendet man den Fluss Nr. 4 an, zu Violett den Fluss Nr. 5 ohne Chlorsilber.

Ultramarinblau liefert Kobaltoxydul mit Thonerde, indem man kohlensaures Kobaltoxydul 1 Thl. und 3 Thle. Thonerdehydrat in Salpetersäure löst zur Trockne verdampft und mit  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Thln. Fluss Nr. 6 zusammenmischt. Die eingetrockneten Oxyde müssen körnig sein und schon eine schön blaue Farbe zeigen. Ein schönes Himmelblau, welches auch bei Lampenlicht blau und nicht violett erscheint, nach Bleekrod <sup>3)</sup> aus 49,6 Zinnoxidul 18,6 Kobaltoxydul 31,7 Gyps und Kieselerde wird Cöruleum genannt.

Oker. Wenn Eisenoxydul und Zinkoxyd in salzsaurer Lösung zu gleichen Theilen gemischt, mit kohlensaurem Natron gefällt, nach dem sich das Eisen an der Luft oxydirt hat mit dem doppelten Gewicht Kochsalz calcinirt, ausgewaschen und getrocknet, mit dem dreifachen Gewicht Fluss zusammen verbunden werden, erhält man sehr lichten Oker.

Durch Zusatz von  $\frac{1}{15}$  bis  $\frac{1}{10}$  Nickel vor der Fällung erhält man dunkle Nüancen.

Rothe. Eisenoxyd wird stets für die rothen Töne durch Calcination von Eisenvitriol dargestellt. Je höher die dabei angewandte Temperatur desto violetter fällt die Farbe aus. Enthält der Vitriol Thonerde oder Zinkoxyd, so fällt das Product mehr orange aus, enthält er Manganoxydul so wird die Farbe bläulicher, violetter und sehr geringe Quantitäten Mangan bewirken schon bedeutende Differenzen. Uebrigens

<sup>1)</sup> Gentele, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 442. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CX, S. 103; Bd. CXXXII, S. 36; Bd. CLVI, S. 309; Bd. CLV, S. 305. — <sup>3)</sup> Rep. de chim. appl. 1861 p. 18; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 44.



erhält man nur schöne Nüancen, wenn alle Theile des Oxydes ganz gleichmässig erhitzt wurden. Man calcinirt daher nur kleine Mengen Vitriol auf einmal und rührt dabei beständig um, vermischt nachher nur diejenigen Präparate, die einen ganz gleichen Ton zeigen. 1 Thl. der erhaltenen Oxyde mit 4 Thln. der Flüsse Nr. 6 und 2 in wechselnden Verhältnissen versetzt liefern die verschiedenen Farben.

Braun erhält man, wenn 300 Thle. Eisen und Zink mit 20 bis 50 Thln. Kobaltoxydul in salzsaurer Lösung versetzt, gefällt und wie oben beschrieben behandelt werden.

Grün. Als Basis für Grün dient vorzüglich Chromoxyd (s. Bd. II. 2, S. 1218). Man erhält ein helles Grün, wenn man 2 Thle. grünes Chromoxyd 1 Thl. kohlensaures Kobaltoxydul, 2 Thle. Thonerdehydrat bei scharfem Feuer calcinirt, dann zerreibt, auswäscht, trocknet und mit Fluss gemischt verbraucht.

Andere Nüancen von Grün erhält man, wenn man die Thonerde oder das Kobaltoxydul weglässt oder Braun oder Gelb zusetzt und mit Fluss vermischt.

Die feingeriebenen Farben pflegt man mit Terpentinöl, dem etwas Lavendelöl zugesetzt ist, anzureiben und aufzutragen, gewöhnlich setzt man auch noch etwas an der Luft dick gewordenen Terperthinöl „Dicköl“ hinzu. Am besten ist es, wenn das Terperthinöl wenigstens zweimal rectificirt worden ist und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt wird, ein Theil desselben aber zum Verharzen in offenen Gefässen der Luft ausgesetzt war. Das Lavendelöl dient dazu zu verhindern, dass die Farbe zu rasch trockene, wodurch beim Malen Ränder entstehen. Wo es irgend zu vermeiden ist, muss man die verschiedenen Farben nicht, wie früher allgemein Gebrauch war, durch Uebereinanderlegen verschiedener Farben nach jedesmaligem Einbrennen, sondern durch passend gemischte erzeugen, und die dunkleren Töne nicht durch dickeres Auftragen zu erzielen suchen. Schönen Purpur, Amaranth oder Violett wird man jedoch selten in einmal hervorbringen, sondern man muss diesen Farben erst eine Unterlage von Roth, Braun, Orange geben. Ferner ist es nicht immer möglich, alle Farben so mit Fluss zu versetzen, dass sie bei demselben Feuer fließen, daher zusammen eingebrannt werden können, man trägt alsdann die schwerschmelzbarsten zuerst auf, brennt sie in der Muffel ein und malt dann erst die anderen um sie bei einem zweiten Brande nicht ganz so stark als die ersten zu erhitzen. Dass ein mehrmaliges Brennen nicht nur wegen des doppelten Feuers, sondern auch wegen der Gefahr der Beschädigung die Waare sehr vertheuert, versteht sich von selbst. Doch kommt es vor, dass ein Stück 4 bis 5mal der Malerei halber gebrannt wird.

Dieselben auf gleiche Weise bereiteten Oxyde werden bisweilen benutzt, um die ganze Glasur zu färben; man pflegt dann dieselben nicht mit Fluss zu versetzen, sondern verreibt sie mit etwas geschlemmtem Feldspath und mengt sie der Glasurschlempe bei. Sie werden Grundfarben genannt. Die mechanischen Manipulationen, um einzelne Stellen nicht damit zu überziehen, auch wenn man die ganzen Gefässe eintaucht, können hier nicht beschrieben werden. Es ist einleuchtend, dass man z. B. solche Stellen vorher mit Fett bedrucken kann, es haftet alsdann keine Glasur daran. Man bringt sie nochmals ins Verglühfeuer, wo das Fett verbrennt, und taucht sie dann in farblose Glasur, welche nun angesaugt wird, während die farbige durch das

Feuer bereits hinreichend befestigt ist, um nicht abgewaschen zu werden. Macht man sich mit gekochtem Leinöl eine Farbe, geeignet, um mit Hülfe von tief gravirten Stahl- oder Kupferplatten auf dünnes Papier abgedruckt zu werden, welches mit einer Mischung von Seife und Flohsaamenschleim bedeckt und getrocknet worden ist, drückt dann den frischen Abdruck mit einem nassen Schwamm auf das trockne verglühte Geschirr, so saugt dieses die Farbe an; dann legt man die Waare mit dem darauf haftenden Papier ins Wasser, der schleimige Ueberzug erweicht, und man kann das Papier abnehmen, während der Druck auf dem Porcellan sitzen bleibt. Durch nochmaliges Verglühen verbrennen die organischen Substanzen und die Farben haften fest genug, um Eintauchen in Glasurschlempe zu vertragen. Bisweilen druckt man auch nur Oel auf und bestäubt diese Stellen mit den Farbepulvern. In neuester Zeit hat man auch durch photographischen Process erzeugte Bilder auf Porcellan zu übertragen gelernt<sup>1)</sup>. Das Verfahren liefert bis jetzt noch keine schönen Producte.

Wenn man die Porcellanmasse selbst färben will, so eignet sich dazu fast nur das Kobaltoxyd ohne weiteren Zusatz, weil es so stark färbend ist, dass es in geringer Menge zugesetzt schon stark färbt und die Schmelzung der Masse nicht stört. Wenn man aber die Farben mit leichter schmelzbaren Gemengen versetzt, so kann man auch viele andere Farben der Masse incorporiren und doch klare, schöne Töne erhalten. Eine Masse, welche als Basis für die Farben dient erhält man z. B. durch Vermengen von 48 Thln. körnigem Kaolin, 16 Thln. plastischem Thon 16 Thln. Quarzsand 16 Thln. Porcellanglasur und 4 Thln. Kreide. Scharfffeuerblau bereitet man zu dem Zweck durch Zusammensintern im Verglühofen von 1 Thl. reinem Kobaltoxyd mit 4 bis 5 Thln. Porcellanglasur. — 5 Thle. hiervon mit 95 Thln. obiger Porcellanmasse gemengt liefern sogenannte hellblaue Achatmasse, mit 5 Proc. Nickeloxyd erhält man Bronze grün, durch Zusatz von etwas Eisenoxyd Olivengrün. — 10 Proc. Eisenoxyd geben eine braune Masse, wird chromsaures Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Manganoxyd zusammen angewandt, so erzielt man schwarzbraun. Eisen- und Kobaltoxyd zusammen liefern schwarz, ebenso Uranoxyd u. s. w.

Die Massen für weiches Porcellan erhalten Zusatz von Soda und werden vorher gefrittet.

Um Porcellan stellenweise mit Silber zu verzieren, fällt man eine Lösung von reinem geschmolzenen salpetersaurem Silber so lange mit einer Auflösung von kohlsaurem Ammoniak, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Vor Ueberschuss des Fällungsmittels hat man sich zu hüten, weil der Niederschlag darin leicht löslich ist. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und sorgfältig mit wenig basisch salpetersaurem Wismuthoxyd zusammengerieben, mit Terpenthinöl angemacht aufgemalt und eingebrannt<sup>2)</sup>. Man erhält so ein sehr schönes mattes Silber, welches sich um so leichter polirt, je weniger Fluss man zugesetzt hat. Mit etwas Cyankaliumlösung und Schlammkreide lässt es sich leicht reinigen, wenn die Waare etwa bei der Aufbewahrung durch Schwefelwasserstoff angelauten sein sollte.

<sup>1)</sup> Photogr. Arch. 1860, S. 225. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 124 u. 857. — <sup>2)</sup> Varrentrapp, Malersilber Bd. V, S. 74.

Rousseau<sup>1)</sup> r  th vor dem Brennen eine sehr dünne Schicht Gold auf dem Silber aufzutragen; es bildet sich dann oberflächlich eine weisse Silber-Goldlegirung, die sich nicht leicht durch Schwefelwasserstoff schwärzt. Durch Kupfer oder Zink reducirtes Silber ist weder so fein noch lässt es sich so gut malen wie kohlenaures, welches sich erst im Feuer reducirt.

Man wendet auch bisweilen Platin an, um Thonwaaren zu verzieren. Soll es haltbar sein, so mengt man fein vertheilten Platinschwamm oder besser Platinmohr, erhalten durch Reduction von Chlorplatin mit destillirtem Zink, sehr sorgfältig mit Salzsäure ausgewaschen, mit etwas Wismuthoxyd, malt, brennt ein und polirt mit Achatstein wie bei Gold und Silber. Die Farbe des Platins ist nicht schön genug, um häufig benutzt zu werden. Eine sehr billige Verplatinirung erhält man nach Lüdersdorff<sup>2)</sup> wenn man Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne verdampft in 95- bis 96procentigem Alkohol auflöst und die Lösung langsam in 5mal soviel Lavendelöl giesst. Das entstehende Platinsalz bleibt in der gleichzeitig gebildeten Essig- und Salzsäure gelöst, man trägt die Flüssigkeit mit dem Pinsel auf. Für bleihaltige Glasuren genügt eine emulsionartige Mischung von Platinchloridlösung mit Leinöl.

Die Vergoldung wird bewirkt, entweder indem man Malergold (Bd. V, S. 73 u. Bd. III, S. 670 u. S. 656.) mit Honig oder mit einer arabischen Gummi enthaltenden Abkochung von Zwiebeln in Essig anreibt (*Mordant du frère Hypolyt*), zu Pulver geriebenes echtes Blattgold, oder durch F  llung von Goldchlorid mit Eisenvitriol oder mit salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitetes Goldpulver mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{15}$  bis  $\frac{1}{20}$  Wismuthfluss versetzt mit Dicköl und Terpentinöl aufmalt, einbrennt, und wenn es glänzend erscheinen soll mit dem Achatstein und Blutstein polirt. F  llung des Goldes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul bietet mancherlei Unannehmlichkeiten, wenn man nicht ganz genau die Vorschrift befolgt, welche darin besteht, dass man 30 Grm. reines Gold in einer Mischung von 75 Grm. Chlorammonium und 350 Grm. starker Salpetersäure auflöst, andererseits 250 Grm. destillirtes Quecksilber in 500 Grm. starker Salpetersäure bei ganz gelinder Wärme löst. Die Quecksilberlösung giesst man in kleinen Portionen zu der Goldlösung, beide im heissen Zustand. Es entsteht sofort ein dickes Magma, welches man sorgfältig mit heissem Wasser auswäscht.

Wenn auch nicht eben so fein, doch immer noch sehr vertheilbar und viel leichter erhält man das Gold durch Eisenvitriol gef  llt. Nur muss auch hier genau nach der Vorschrift verfahren werden. Das in Königswasser gelöste Gold wird fast zur Trockne verdampft, mit seinem doppelten bis vierfachen Gewicht reiner Salzsäure versetzt, in seinem 200fachen Gewicht Wasser, welches frei von organischen Materialien ist, gelöst. Eine Lösung von Eisenvitriol, die etwa  $\frac{1}{3}$  mehr dieses Salzes enthält, als zur Reduction des Goldes erforderlich ist, wird bis zum gleichen Volumen wie die Goldlösung verdünnt und mit reiner Salz- oder Schwefelsäure stark angesäuert. Unter starkem Umrühren mit einem Holzstab wird die Goldlösung in dünnem Strahl in die Eisen-

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. d'encourag. 1847, S. 75; Dingl. polyt. Journ. Bd. CIV, S. 204. — <sup>2)</sup> Verh. d. Gew. f. Bef. d. Gew  . in Preussen 1847, S. 67; Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 86.



lösung gegossen, nicht umgekehrt. Beide Lösungen müssen möglichst kalt sein. Der sich langsam absetzende Niederschlag wird mit kaltem Wasser, dem man etwas Salzsäure zusetzt, so lange diese sich eisenhaltig zeigt, endlich mit destillirtem Wasser kalt gewaschen.

Die Goldniederschläge, gleichgültig ob mit Eisen- oder Quecksilbersalz erhalten, werden auf eine matte Glastafel gebracht und hier an der Luft trocknen gelassen. Wenn sie ganz trocken sind, befeuchtet man sie mit Terpentinöl, dem man wenig Dicköl zugesetzt hat, und vermischt sie dann mit dem schon vorher in Terpentinöl feingeriebenen Wismuthfluss aufs Sorgfältigste. Eine Bildung von Platten hat man bei diesem Verfahren nicht zu fürchten. Nach Winterfeld<sup>1)</sup> soll man ein schönes Muschelgold erhalten, wenn man Goldchloridlösung mit Antimonchlorid niederschlägt, mit Barytwasser abreibt, mit Salzsäure extrahirt, und mit Wasser auswäscht. Solches Gold liefert das schönste Matt beim Einbrennen, polirt sich sehr gut und ist dauerhaft. Rousseau hat vorgeschlagen, erst das Porcellan mit Platin zu bedecken und darauf eine dünne Vergoldung aufzutragen. Wenn aber beim Gebrauch das Gold sich abnutzt und das Platin durchscheint, sieht die Vergoldung sehr schlecht aus. Ueberdies muss man sehr vorsichtig einbrennen, weil sonst Gold und Platin sich legiren, wodurch die Schönheit der Goldfarbe sofort leidet. Grenou<sup>2)</sup> trägt zweimal Gold auf, das untere mit mehr Fluss, wodurch eine sehr schöne und dauerhafte, aber auch sehr kostspielige Vergoldung erhalten wird<sup>3)</sup>.

Verschieden von dieser Art zu vergolden ist das ursprünglich von der Meissner Fabrik entdeckte Verfahren das Gold so zu präpariren, dass unmittelbar durch das Brennen eine spiegelblanke Goldfläche auf dem Porcellan erzeugt wird. Das Meissner Verfahren ist nicht veröffentlicht, Dutertre und Carré<sup>4)</sup> haben aber zwei Verfahrensarten patentiren lassen, nach denen das gleiche Resultat erhalten werden soll.

Nach ersterem werden 32 Grm. Gold in 128 Grm. Salpetersäure und 128 Grm. Salzsäure in gelinder Wärme gelöst, der Lösung 0,12 Grm. Zinn und 0,12 Grm. Antimonbutter zugesetzt, und so bald auch diese gelöst sind, mit 500 Grm. Wasser verdünnt. Ausserdem erwärmt man 16 Grm. Schwefel mit 16 Grm. dickem venetianischen Terpentin und 80 Grm. Terpentinöl und fügt, nachdem Lösung stattgefunden, 50 Grm. Lavendelöl hinzu. Dann giesst man beide Flüssigkeiten zusammen, erhitzt und schlägt die Flüssigkeit bis das Gold von den Oelen aufgenommen worden ist, giesst das sich abscheidende saure Wasser weg,

1) Polyt. Centralbl. 1858, S. 1511 u. Bayer'sches Kunst- u. Gewbl. 1858, S. 623. — 2) Bull. de la soc. d'encourag. 1850, S. 38; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 378.

3) Die durch Einbrennen erhaltene glanzlose Goldschicht besteht unter dem Mikroskop aus kleinen losen Goldkryställchen, die keine zusammenhängende Schicht bilden. Nach dem Poliren zeigt sich eine glänzende zusammenhängende Schicht, in der einzelne Krystalle nicht mehr erkannt werden. Durch das Poliren werden also die Krystalle zerdrückt, wodurch dann ein mehr oder weniger zusammenhängendes Goldblättchen erhalten wird. Erhitzt man einen Tropfen Goldlösung auf Porcellan zuletzt zum Glühen so lassen sich unter dem Mikroskop einzelne Krystalle erkennen (Kindt). Bei der gewöhnlichen Vergoldung scheidet das Gold sich aus einem festen Körper ab und bleibt daher in einzelnen losen nicht zusammenhängenden Partikelchen zurück, während bei der Meissner Glanzvergoldung das Gold als ein zusammenhängendes glänzendes Häutchen bleibt, wahrscheinlich weil es sich im letztern Falle aus einer homogenen weichen oder geschmolzenen Masse ausscheidet. Fe.

4) Salvétat, Lec. de céramique, Paris 1857.

wäscht mit warmem Wasser und wenn alle Feuchtigkeit durch Erwärmen entfernt ist, setzt man 65 Grm. Lavendelöl und 100 Grm. gewöhnlichen dicken Terpenthin zu und vermischt unter Erwärmung, setzt 5 Grm. basisch-salpetersaures Wismuthoxyd hinzu und verwendet die Masse warm. Es scheint sich hier ein goldhaltiges Harz zu bilden, welches bei gelinder Hitze ohne zu schmelzen zersetzt wird und das Gold mit Kohle gemengt als blankes Blättchen auf dem Porcellan zurücklässt. Bei stärkerer Hitze verbrennt die Kohle und es bleibt eine spiegelnde sehr dünne Goldschicht auf der Oberfläche ziemlich fest haften <sup>1)</sup>. Dieselbe verträgt jedoch weniger Reibung als die gewöhnliche Vergoldung, ist aber weit dünner und verlangt kein Poliren, welches auf façonirten Flächen oft kaum möglich ist. Carré löst 10 Grm. Gold in 100 Grm. Königswasser verdünnt mit 150 Grm. Wasser, fügt dann 100 Grm. rectificirten Aether hinzu, der beim Schütteln alles Gold aufnimmt und decantirt wird. Andererseits werden 20 Grm. Kaliumschwefelleber durch 200 Grm. Salpetersäure zerlegt, der sich abscheidende Schwefelniederschlag wird gewaschen getrocknet durch Erwärmen in 5 Grm. Nussöl, welches mit 25 Grm. Terpenthinöl versetzt ist, gelöst. Dann setzt man 25 Grm. Lavendelöl zu, vermischt damit die ätherische Goldlösung, verdampft in einem Porcellangefäss bis zur Syrupconsistenz fügt 1,5 Grm. Wismuthoxyd und 1,5 Grm. borsaures Blei hinzu und verdünnt beim Gebrauch mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Terpenthinöl und Lavendelöl.

Gentele <sup>1)</sup> beschreibt zwei Goldpräparate, die zu Vergoldung von Nippsachen u. dergl. benutzt werden, wo sehr wenig Haltbarkeit verlangt wird. Das eine besteht aus Knallgold in Schwefelbalsam <sup>2)</sup> gelöst. Nach seinen Versuchen kann man ebensogut schwarzes Schwefelgold in Schwefelbalsam lösen, muss nur mehr Balsam dazu verwenden. Der geringste Kupfergehalt schadet, geringe Mengen Chlorsilber erhöhen den Glanz. Man muss die bemalten Gegenstände stehen lassen bis die grünliche Farbe dunkel geworden. Je schwächer man einbrennt desto mehr Glanz hat das Gold, aber haftet auch um so weniger. Bei starkem Einbrennen muss man durch Reiben wenn nöthig mit Schlemmkreide Glanz ertheilen. (Eine andere Vorschrift giebt Krafft. <sup>3)</sup>)

Das zweite Präparat ist ihm nicht gelungen nachzuahmen. Es ist eine dunkelrothbraune Flüssigkeit. Man verwendet sie nicht wie sie verkauft wird, sondern lässt sie an der Luft verdunsten bis sie syrupsdick geworden ist. Mit Terpenthinöl lässt sich die Flüssigkeit ohne Veränderung mischen, aber Alkohol und Aether erzeugen einen Niederschlag, der sich in der frischen Glanzgoldflüssigkeit, aber nicht in Terpenthinöl löst. Dieses Glanzgoldpräparat ist von Berlin zu beziehen. Es liefert eine sehr schöne sehr glänzende Vergoldung, sie hat nur den Nachtheil, dass sie chlorhaltig ist und daher nur auf unbemaltem Porcellan angewandt werden kann, da das Chlor in der Muffel andere Farben beschädigt. Gentele erhielt durch Vermischen einer Lösung von Chlorgold in Aether mit einer Lösung von Schwefel in Lavendelöl ein Präparat, was frisch angewandt Gleiches leistete, aber nicht ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann.

Englische und französische Vorschriften, um den Goldlüste wie

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 436. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 284. — <sup>3)</sup> Polyt. Centralblatt, 1853. S. 453.

man bisweilen diese leichten Vergoldungen nennt zu bereiten, schreiben nur vor Lösungen von Gold in Königswasser mit Zinn zu versetzen und die Lösung mit Schwefelbalsam zu schütteln, wodurch dicke Magmen entstehen sollen. Wie man die wässrigen Theile entfernt, wird nicht angegeben.

Unter dem Namen Lüstre, Burgoslüstre Kupferlüstre, Cantharidenlüstre versteht man ein Schillern der Glasur auf Porcellan und besonders auf bleihaltiger Fayenceglasur hervorgebracht <sup>1)</sup>).

Es sind dazu nur Spuren der Metalle, Gold, Kupfer, Silber erforderlich. Brianchon <sup>2)</sup> hat in neuester Zeit genaue Mittheilungen über die Erzeugung dieses perlmutterähnlichen Metallglanzes gemacht. Man schmilzt 30 Thle. Colophonium in gelinder Wärme, rührt allmählig 10 Thle. krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd hinein, sobald die Flüssigkeit braun wird verdünnt man mit 40 Thln. Lavendelöl und nach dem Abkühlen mit weiteren 35 Thln. Alles Ungelöste setzt sich bei längerem Stehen ab.

Auf ganz gleiche Weise bereitet man Verbindungen von salpetersaurem Uranoxyd und salpetersaurem Eisenoxyd. Diese mit dem Wismuthpräparat gemischt aufgetragen und eingebrannt, ahmen den Goldton nach. Um die irisirenden Farben zu erhalten, reibt man Knallgold, Cyanquecksilber-Gold, Jodgold mit Terpenthinöl ab, so dass sie einen Teig bilden, versetzt mit dem mehrfachen Volum des Wismuthpräparates, bemalt und brennt ein, wodurch in den feurigsten Farben reflectirende Porcellanwaren gewonnen werden.

### Steinzeug.

Dem Porcellan in allen Eigenschaften sehr nahestehend ist das Steinzeug, bisweilen auch Wedgwood genannt. Häufig wird jedoch auch letzterer Name für feine Fayence gebraucht. Es ist wie das Porcellan in seiner ganzen Masse gesintert, dicht klingend, undurchlassend für Feuchtigkeit, aber es ist nicht so schwer schmelzbar wie jenes, es ist kaum an den Kanten durchscheinend.

Das feine weisse Steinzeug wird seiner Masse nach in der Regel durch Mischen von plastischem sich weiss brennendem Thon mit Kaolin, sehr viel feldspathhaltigem Gestein und Quarz hergestellt. Man giebt sehr verschiedene Verhältnisse an; um aber daraus die Zusammensetzung der Masse beurtheilen zu können, müsste die Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile, wie sie an jedem Ort gerade Verwendung finden, ermittelt sein.

Folgendes sind Mischungsverhältnisse für feines weisses Steinzeug:

Kaolin . . . .	—	80	20	40	20	20	20
Blauer Thon	80	30	25	20	18	40	40
<i>Cornish-stone</i>	200	90	50	50	100	80	80
Feuerstein. .	—	—	—	—	40	20	—
Glasscherben	—	—	1	—	—	—	—

Der plastische Thon macht die Masse leicht formbar, der grosse Zusatz an halbzersetztem Pegmatit (*Cornish-stone*) vermindert das Ver-

<sup>1)</sup> Salvétat, auch Gentile, l. c. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 284 auch ebendas. Bd. CXXXV, S. 215. — <sup>2)</sup> Bullet. de la soc. d'Encour. 1859 p. 662. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 65; auch Bd. CL, S. 216.



ziehen beim Trocknen, die grosse Menge des darin enthaltenen Feldspathes vergrössert die Schmelzbarkeit.

Das Feuer wird so regulirt, dass die Waare eben an der Oberfläche zu erweichen anfängt, nicht die ganze Masse, daher geringes Verziehen der Waare im Brand; das oberflächliche Schmelzen genügt häufig schon, der Waare hinreichend glatte Oberfläche und Dichtigkeit zu geben, ohne dass man Glasur anwendet. Will man mehr Glanz erhalten, so überzieht man das Innere der Kapseln mit einer Mischung aus 67 Thln. Kochsalz, 28 Thln. Potasche, 5 Thln. Bleioxyd; die sich entwickelnden Dämpfe von Chlorblei und Chloralkalimetall geben der Waare einen glasigen Anflug, als sei sie polirt. Das Innere von Gefässen überzieht man überdies nicht selten mit einer Bleioxyd und Borsäure haltenden Glasur nach folgenden Vorschriften zusammengesetzt:

I.	II
Feldspath . . 17	Feldspath . . . 35
Quarzsand . . 7	Quarzsand . . 25
Schwerspath 25	Mennige . . . 20
Krystallglas . 51	Borax, gebr. . 15
	Potasche . . . . 5

Die Zusammensetzung der Masse für sogenannte weisse Jaspiswaaren geschieht nach folgenden Vorschriften.

Kaolin . . . . .	60	35	—	—	15	10
Blauer Thon . .	90	45	20	12	35	25
<i>Cornish-stone</i> .	—	50	20	20	—	7
Feuerstein . .	40	35	—	3	10	8
Schwerspath	160	150	40	30	50	32
Gyps . . . . .	8	6	—	—	—	1
Knochenasche	—	—	—	—	25	—

Nach St. Amans besteht die Masse aus

Thon von Devonshire . . . . .	26	15
Kaolin . . . . .	—	15
Feldspath . . . . .	15	30
Quarz . . . . .	15	17
Schwefels. Baryt . . . . .	47	10
„ Strontian . . . . .	10	—
„ Kalk . . . . .	6	23

Zu den sogenannten Chausseestaubwaaren der March'schen Fabrik bei Berlin wird in der That der Staub der mit sehr feldspathhaltigem Granit befahrenen Chaussee benutzt, wodurch man eines Theiles an den Kosten des Mahlens spart andererseits ein zum Theil in Kaolin durch Zersetzung des Feldspathes verwandeltes Material erhält.

M' Donald <sup>1)</sup> schlägt vor, gebrannten Granit als Zusatz zu Thon für Steinzeug zu verwenden.

Die fein gemahlenen und geschlemmten Bestandtheile werden meistens durch Verdampfen des dünnen Breies in Teig verwandelt, dieser Monate lang liegen gelassen um die möglichste Gleichförmigkeit zu erzielen. Die Waaren werden theils aus der freien Hand gedreht, häufig in Gypsformen gedrückt; sie pflegen einer sorgfältigen Nacharbeitung im halbgetrockneten Zustand unterworfen zu werden. Man stellt sie häufig farbig dar,

<sup>1)</sup> Monit. industr. 1851, Nr. 1541; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 157.

indem man der in Wasser zu Brei zertheilten Masse  $\frac{1}{2}$  Proc. Kobaltoxydul für Blau, 1 Proc. Chromoxyd für Dunkelgrün zusetzt, die gelben und braunen Farben durch Eisenoxyd hervorbringt, die geformten halbdgetrockneten Geschirre in diesen Brei eintaucht, wieder tracknet, nachdreht und nacharbeitet. Diese gefärbten Geschirre werden häufig durch Auflagen von Reliefs, aus weisser Masse geformt, verziert. Die Formung derselben geschieht in der Regel in Thonformen unter der Presse. Man arbeitet sie, nachdem sie auf die Gefässe befestigt und halb getrocknet sind mit dem Grabstichel nach und erhält dadurch äusserst correcte feine Formen. Beim Brennen vereinigen sich diese aufgelegten Stücke sehr gut mit der übrigen Masse. Die schwarze ägyptische Masse wird nach folgenden Verhältnissen zusammengesetzt:

Blauer Thon . . . .	200	330	200	—	100	—
rother Thon . . . .	—	—	300	500	—	500
gebrannter Oker . .	200	300	100	75	100	—
Hammerschlag . . .	—	30	—	—	35	—
Braunstein . . . . .	60	80	100	75	40	100

Diese Waare pflegt mit feiner Fayence zusammen in den elben Oefen gebrannt zu werden an den heissesten Stellen.

Das gemeine Steinzeug <sup>1)</sup> ist seiner Struktur nach zu den halbverglasten Thonwaaren zu rechnen, aber man pflegt keinen Fluss zuzusetzen, keine so complicirte Mischungen zu machen, sondern Thone zu wählen, die bei starker Einwirkung des Feuers zu schmelzen beginnen ohne blasig zu werden. Durch Zumischen von feinem Sand oder gemahlenen Scherben des Geschirres wird dem zu starken Schwinden des Thones im Trocknen entgegengearbeitet. Raschen Temperaturwechsel ertragen diese Geschirre nicht, sie sind aber wegen der glasartigen Dichtigkeit der Masse leicht zu reinigen und sehr fest. Sie bedürfen deshalb auch nicht gerade einer Glasur, und werden nicht in Kapseln gebrannt. Der Thon wird zu diesen Waaren nicht geschlemmt sondern nur getreten, die Steine ausgesucht, die zusammengekneteten Massen mit einem Draht in Schwarten geschnitten, diese wieder zusammengeschlagen und so eine homogene Masse erzielt. Diese pflegt auf der Drehscheibe geformt und nur in einem Feuer gebrannt zu werden. Die Oefen sind gewöhnlich sehr einfacher Construction, liegende Flammöfen, die Heizung dauert in der Regel sehr lang, 4 bis 5 Tage Scharffeuer. Wenn nahezu die höchste Hitze erreicht ist, giebt man noch einige rasche Feuer, indem man viel Holzscheite lose in den Feuerraum wirft, dann vertheilt man durch im oberen Gewölbe angebrachte Oeffnungen Salz im ganzen Ofen. Dieses verdampft zum grossen Theil und entweicht als weisser Rauch aus dem Schornstein. Das Alkali eines anderen Theiles Kochsalz aber wirkt unter Vermittelung der Wasserdämpfe der Brenngase auf die Kieselerde der Oberfläche der Geschirre ein, es bildet sich unter Abscheiden von Salzsäure Natronsilicat, welches als firnissähnlicher Ueberzug auf der Oberfläche der Geschirre anschmilzt. Man giebt noch ein recht heftiges Feuer, bringt nochmals mehr Kochsalz in den Ofen und wirft auch eine Portion ins Feuer. Dabei ist es Gebrauch, Thone, welche sich grau brennen, mit groben Zeichnungen zu verzieren welche durch etwas Kobaltoxydul blau gefärbt werden,

<sup>1)</sup> Schmidt, Beschreibung der Fabr. in Höhr bei Coblenz. Württemb. Gewbl. 1860, S. 361.

wenn aber die Gefäße eine braune Farbe erhalten sollen Reiserbündel von Birkenholz in den Ofen zu schieben. Es scheint, dass die wasserstoffhaltigen Gase die Bildung von Chloreisen befördern, welches sich dann in der Regel auf der einen Seite der Gefäße der von der Feuerung abgewendeten, mehr ansetzt, während die vom Feuer getroffene heller wird. Sobald der Rauch verschwunden ist, wird der Ofen sorgfältig geschlossen und langsam abkühlen gelassen. Die ganze angewendete Salzmenge beträgt für einen mittleren Ofen 80 bis 150 Pfd. Je kiesel-säurereicher die Thone sind desto besser zersetzen sie das Kochsalz.

Bisweilen wird auch diesen Waaren eine wirkliche Glasur gegeben, indem man eine Schlempe von gepulverten Eisenschlacken oder auch basaltähnlichen Laven herrichtet, in die man die lufttrockenen Gefäße taucht.

In Cassel werden seit einiger Zeit aus geschlemmtem Thon sorgfältig geformte dünne Gefäße für den Küchengebrauch und noch feiner bearbeitete mit Reliefverzierungen versehene gefertigt, die sehr hart klingend und ziemlich unempfindlich für Temperaturwechsel sind, eine schöne braune Farbe haben, und so haltbar wie das beste Porcellan sind.

Wo Thone sich vorfinden, die zu dieser Waare geeignet sind, aber nicht die gewünschte Farbe nach dem Brennen zeigen, überzieht man dieselben mit anderem Thon von schöner Farbe, indem man sie in eine Schlempe davon eintaucht. So z. B. in Bunzlau, wo man dazu einen rothen Mergel benutzt und zur Glasur Gemenge von Hohofen- und Frisch-Schlacken.

Die Eisenhüttenschlacke, mit der man in St. Amand und St. Sauveur die Steinzeugwaaren überzieht, hat nach Berthier folgende Zusammensetzung: Kieselerde 55,8, Thonerde 7,0, Eisenoxyd 12,4, Manganoxyd 3,0, Kalk 20,8, Magnesia 1,0.

Salvétat <sup>1)</sup> hat viele Sorten Steinzeug analysirt und dabei folgende Resultate gefunden:

	Glasirtes Steinzeug					Unglasirtes Steinzeug				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kieselerde	74,00	74,60	64,01	74,30	75,00	65,80	62,00	62,04	67,40	66,49
Thonerde	22,04	19,00	24,50	19,50	22,10	27,64	22,00	20,30	29,00	26,00
Magnesia	—	Spr.	0,92	0,80	Spr.	0,64	Spr.	Spr.	—	0,15
Kalk . .	0,60	0,62	0,56	0,50	0,25	1,12	0,50	1,08	0,60	1,04
Eisenoxydul . .	2,00	4,25	8,50	3,90	1,00	4,25	14,00	15,58	2,00	6,12
Alkali . .	1,06	1,30	1,42	0,50	0,84	0,24	1,00	Spr.	0,60	0,20
	99,70	99,77	99,91	99,50	99,19	99,89	99,50	99,00	99,60	100,00

Es geht daraus hervor, dass es zwei Sorten von Steinzeug giebt, von denen die eine nicht glasirt, oder mit Schlackenglasur versehen wird; es sind dies solche, die 62—66 Proc. Kieselerde enthalten, dass man dagegen die Salzglasur auf die kieselerdereichere Masse beschränkt, wo diese Säure ohngefähr  $\frac{3}{4}$  der ganzen Masse ausmacht.

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et phys. [3] T. XXIII, p. 249; Dingl. polyt. Journ. Bd. CIX. S. 440.



1) ist Steingut von Vauxhall bei London, eine weissliche gut formte Masse, Salzglasur. 2) grobe Masse von Helsingborg, Salzglasur. 3) von Frechen, braune Masse mit erdiger Glasur. 4) Ziegler in Voisinlieu, weissliche Masse, Salzglasur. 5) von St. Amand, gewöhnliche Masse, Erdglasur. 6) Saveignies, hellbraun, sehr klingend. 7) chinesisches Steingut, sehr gut bearbeitet, rothbraun. 8) japanisches, ähnlich wie 7. 9) von Baltimore, sehr feine weissliche Masse. 10) Wedgwoodsche sehr feine gut gearbeitete gelbliche Masse.

Mit Ausnahme der Nummern 3, 7 und 8 vertrug das Geschirr die Hitze des Porcellanofens zu Sèvres ohne sich zu setzen.

### Fayence.

Feine Fayence. Englischs Steingut<sup>1)</sup> bisweilen Wedgwood genannt. Die Masse zu dieser Sorte von Thonwaaren ist nach dem Brennen fein porös, an der Zunge anhängend, von lockerem Gefüge, klingend. Sie besteht aus geschlemmtem plastischen Thon mit Zusatz von Quarz oder Feuersteinpulver und wird mit einem bleibaltigen durchsichtigen Krystallglas als Glasur überzogen. Die Waaren werden zweimal gebrannt und zwar das erstemal in der stärkeren Hitze, um ihnen Festigkeit zu ertheilen, nachdem sie durch Eintauchen mit Glasur versehen, in schwächerer Hitze, welche nur ausreicht, diese zum Fluss zu bringen. Sie werden in Kapseln gebrannt, da die Masse aber bei der angewandten Hitze nicht erweicht, so hat man kein Verbiegen der Waare beim Brennen zu fürchten, kann daher oft viele Stücken in eine Kapsel stellen und selbst beim Einbrennen der Glasur dieselbe nur durch zwischengelegte Stäbchen von einander getrennt halten. Die grösste Schwierigkeit, welche bei dieser ausgedehnten Fabrikation zu überwinden ist, besteht darin eine Glasur herzustellen, die hart ist und zugleich keine Neigung hat Sprünge und Risse beim Erkalten oder beim Gebrauch zu bekommen. Die verschiedenen Massen enthalten durchschnittlich auf 80 oder 65 plastischen Thon 20 oder 35 gepulverten Feuerstein.

Die zu Creil verarbeiteten Massen werden zusammengesetzt aus 20 Thln. plastischem Thone von Montereau, ebensoviel von Alberstone, 30 Thln. englischem Kaolin, 18 Thln. Feldspath von Limoges, 12 Thln. Quarz. Zu Keramis

aus plastischem Thon von Montereau . . .	60 od.	25
„ „ „ „ Valendar . . . .	5	15
englischem Feldspath . . . . .	10	15
Quarz . . . . .	25	30
Kaolin . . . . .	—	15

zu St. Amand aus plastischem Thon von Valendar 24, Quarz 32, Kaolin 20, Thon von Andennes 24. Beispiele englischer Mischungen sind: plastischer Thon 83, Feuerstein 16, Cornish-stone 1. — Für zu bedruckende Waare plastischer Thon 61, Kaolin 16, Feuerstein 16, Cornish-stone 4. — Plastischer Thon von Devonshire und Dorsetshire 62, Kaolin 16, Feuerstein 19, Cornish-stone 3. Oder blauer Thon 200, 500, 500. Kaolin 200, 800, 800. Feuerstein 200, 800, 450. Cornish-stone 75, 300, 200.

Die Glasur des Geschirres zu Creil besteht aus Borax 40, Feld-

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit Steinzeug s. S. 791.

spath 25, kohlensaurem Kalk 20, Minium 20, Kalk 19, Bleiglätte 19. Dies Gemisch wird zu Glas geschmolzen, zerrieben und 62 Theile davon mit 18 Thln. Feldspath und 25 Quarzpulver gemengt.

Salvétat hat die dortige Glasur analysirt und darin gefunden, 56,0 Kieselerde, 7,25 Borsäure, 10,6 Bleioxyd, 7,5 Kalk, 9,3 Natron und Kali, 4,8 Thonerde, Spuren von Magnesia und Kobalt. Hiernach könnte die Glasur aus 30 Thln. Quarz, 10 Thln. gebranntem Borax, 25 Thln. Feldspath, 25 Thln. Krystallglas, 15 Thln. Kreide zusammengesetzt werden.

Zu Keramis bereitet man die Glasur, indem man zu einem Glase zusammenschmilzt: englischen Kaolin 10, Kieselsand 30, Feldspath 15, kohlensuren Kalk 15, englischen Borax 30, und 0,02 Kobaltoxyd zusetzt. 50 Theile dieser Fritte werden mit 25 Thln. Bleiweiss und 25 Thln. Bayonner Feldspath gemischt.

In England verwendet man häufig den aus Peru kommenden borsuren Kalk zur Glasur, den man, nach Hacney, wäscht, trocknet und mit dem vierfachen Gewicht an doppelt-kohlensaurem Natron mischt. Es wird dadurch die Glasur viel wohlfeiler.

Folgendes sind zwei gebräuchliche Vorschriften.

	I.	II.
Cornish-stone . . . . .	45	45
Borsaurer Kalk mit Natron . . . . .	75	50
Quarz . . . . .	25	25
Kreide . . . . .	9	9
Krystallisirtes kohlensaures Natron . . . . .	15	15
Die geschmolzene und gepulverte Masse		
vermischt man mit Kreide . . . . .	80	80
Zinnoxid . . . . .	4	4
Kobaltoxydul. . . . .	Spur	Spur
Kreide . . . . .	—	9
Quarz . . . . .	—	25

Andere englische Vorschriften für die Glasur sind: Cornish-stone 40 Thle., Mennige 23 Thle., Borax 23 Thle., krystallisirte Soda 14 Thle., 1 Thl. per mille Smalte. Oder: Cornish-stone 25 Thle., Feuerstein 13 Thle., Bleiweiss 52 Thle., Krystallglas 10 Thle., dieses ist sogenannte Creamcolour. Für bedruckte Fayenceglasur wendet man folgende Zusammensetzung an: Cornish-stone 29 Thle., Feuerstein 16 Thle., Mennige 23 Thle., Borax 16 Thle., krystallisirte Soda 12 Thle., Zinnoxid 4 Thle., und setzt zu: 16 Thle. dieser Fritte, 16 Thle. Cornish-stone, Feuerstein 9 Thle., Bleiweiss 40 Thle., Krystallglas 9 Thle., und 1 Thl. per mille Smalte. Um zu vermeiden, dass die Fritte mit den Wänden des Tiegels in Berührung komme und sie auflöse, hat Gentele folgendes Verfahren empfohlen. Er bedeckt den Boden einer Kapsel 2 Zoll hoch mit Feuersteinpulver, stellt dann darauf einen Blechcylinder ohne Boden, der so viel kleiner als die Kapsel ist, dass er überall 2 Zoll davon absteht, füllt diesen mit dem Gemisch für die Glasur, umschüttet ihn aussen mit Feuersteinpulver, zieht ihn dann vorsichtig heraus und lässt den Kapseldeckel auf. Wenn man nach dem Schmelzen und Erkalten die Kapsel umkehrt, so fällt die Fritte als ein zusammenhängender Klumpen heraus. Das Feuersteinpulver kann immer wieder benutzt werden.

Alle einzelnen Bestandtheile der Masse werden gemahlen, ge-

schlemmt, die Schlempen sorgfältig gemischt. Nachdem sie sich abgesetzt haben, wird der Schlamm auf einer aus Thonplatten gebildeten Pfanne mit darunter befindlicher Heizung getrocknet und dabei stets mit hölzernen Rechen gerührt, in der Knetmaschine nochmals gemischt. Das Formen dieser plastischen Masse ist leichter als das der Porcellanmasse, man kann deshalb auch durch einen Gehülfen oder durch einen Motor in Bewegung gesetzte Drehscheiben anwenden, was das Formen sehr fördert. Die Oefen dienen häufig sowohl zum Verglühen wie zum Glasureinbrennen. Sie sind runde stehende Flammöfen von 14 Fuss Höhe und 12 Fuss Durchmesser, meist mit 7 bis 8 Feuerungen versehen, im Deckengewölbe mit mehreren Zuglöchern. In 40 bis 42 Stunden pflegt die Waare gehörig hart gebrannt zu sein.

Man setzt die Waare in Kapseln ein, um sie vor Flugasche und Rauch zu schützen, da die unglasirte Masse aber nicht weich wird und nicht sintert, so können sich die Waaren ohne Schaden berühren. Eine Kapsel dient der anderen zum Deckel, die Fugen verschmiert man mit fettem Thon; jede Kapsel fasst 15 bis 16 Stück Teller. Man stellt 18 bis 19 Kapseln zu einem Stoss zusammen, der Ofen enthält 80 bis 90 Kapselstösse, somit circa 25000 Teller. Statt der Kapseln werden auch bisweilen hohe Cylinder angewandt, durch deren Wandung man Löcher gemacht hat und Pinnen, kleine prismatische Stückchen von unglasirter Masse, einschiebt, welche die mit Glasur versehenen Stücke von einander getrennt halten. Da meistens drei Unterstützungspunkte für die glasirte Waare genügen, so wird sie nicht viel dadurch beschädigt. Man hat die Pinnen in Form von gekrümmten Stäbchen mit drei- oder fünfseitigem Querschnitt, in Form von Dreifüssen mit Spitzen u. s. w.

Beim Glasurbrennen müssen die Kapseln selbst inwendig stark glasirt sein, namentlich am Rande wo der fette Thon viel Glasur aufsaugt, auch müssen die Stellen der Kapseln wo die Glasur aufgesaugt ist, nach jedem Brande nachgebessert werden. Die sorgfältige Verschlussung der Kapseln ist bei dieser Waare des Bleigehaltes der Glasur halber doppelt erforderlich, da eindringender Rauch leicht Reduction bewirken kann. Zum Hartbrennen (hier Verglühen) der Waare sind 90° bis 100° W. erforderlich, für das Glasiren nur 27° bis 30° W.<sup>1)</sup> Man brennt zu gleicher Zeit meist verschiedene Sorten und placirt dieselben je nach der grösseren oder geringeren Hitze, die sie erleiden sollen, an den erfahrungsmässig heissesten oder kältesten Stellen des Ofens. Czjzek<sup>2)</sup> fand die gebrannte von Aspley-Pellat fabricirte Masse zusammengesetzt aus 72,5 Kieselerde, 22,6 Thonerde, Kalk 0,3, Kali 3,4 und einer Spur Eisenoxyd.

Die feine Fayence wird häufig wie das Porcellan verziert, selten verwendet man aber auf das weniger werthvolle Material so viel Kunst in der Malerei, aber man malt Striche, druckt unter der Glasur schwarze, blaue oder grüne Zeichnungen, wozu die Anwendung der meisten Farben gestattet ist. Die rothen und Purpurfarben, welche bei der Porcellanmalerei durch Goldpräparate hervorgebracht werden, waren in den meisten Fällen zu theuer, bis man in England die Nelkenfarbe (*Pink-colour*) entdeckte. Dieselbe wird bereitet, indem man ein Ge-

<sup>1)</sup> Siehe Art. Pyrometer Bd. VI, S. 713 u. f. 0° W. = 270° C.; jeder Grad W. = 34° C. nach Guyton de Morveau.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 122.



menge von Zinnoxid 100, Kreide 34, chromsaurem Kali 3 bis 4, Kieselerde 5, Thonerde 1 mehrere Stunden heftig glüht, zerreibt, schlemmt und mit etwas verdünnter Salzsäure wäscht. Malaguti fand eine Probe bei der Analyse zusammengesetzt aus 78,31 Zinnoxid, 14,91 Kalk, 3,96 Kieselerde, 0,96 Thonerde, 0,52 Chromoxyd, 0,26 chromsaurem Kali, 0,61 Wasser, 0,42 Kali und Verlust. Nach Schwarz soll man sehr schön diese Farbe erhalten, wenn man gallertartige Kieselsäure mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali befeuchtet und heftig glüht.

Das Angiessen mit gefärbter Massenschlempe ist hier fast eben so üblich wie beim feinen Steinzeug. Verwaschene Streifen von Kobaltblau unter der Glasur, sogenanntes *flowing blue* oder *amoy*, erhält man, wenn man das verglühte Geschirr mit Kobaltfarbe stellenweise bemalt, dann glasirt und während des Einbrennens der Glasur in der Kapsel Dämpfe von Chloriden verbreitet, indem man entweder die Innenseite der Kapsel bestreicht oder kleine beigesetzte Tiegel mit einem Gemenge füllt, welches Chlorcalcium Chlorblei und Thon enthält. Es bildet sich Chlorkobalt, welches sich zu verflüchtigen beginnt, wodurch die Ränder der Zeichnungen sich fein verwaschen. Es gelingt dies übrigens nur in solchen Fabriken, wo harte Glasur bei hoher Temperatur eingebrannt wird, welche nicht stark bleihaltig ist <sup>1)</sup>.

Das in Deutschland fabricirte Geschirr dieser Art steht häufig hinter dem besten englischen Steingut zurück in Betreff der Haltbarkeit wie in Hinsicht auf Freisein von Sprüngen auf Härte und Zähigkeit der Glasur. Die hauptsächliche Ursache der geringeren Haltbarkeit ist das zu schwache Brennen der Masse im ersten Feuer, weshalb sie nicht genug Zusammenhalt gewinnt. Beim Glasurbrennen sucht man auch das Feuer zu sparen, sie schmilzt deshalb nicht genug mit der Masse zusammen.

Die Fabrikation der thönernen Pfeifen und der Kühlkrüge<sup>2)</sup> oder Alcarazza (Bd. I, S. 404) schliesst sich der Fayence eng an. Für die ersteren wendet man den sogenannten Pfeifenthon, einen ziemlich eisenfreien Thon an, den man durch Schlemmen von Sand befreit. Enthält der Thon etwas Eisen, so kann man doch weisse Pfeifen erhalten, wenn man zur geeigneten Zeit beim Brennen einen dicken Rauch im Ofen veranlasst, der das Eisenoxyd, welches sonst die Masse gelb gefärbt haben würde zu Oxydul reducirt. Man formt die Pfeifen mit Hülfe von Mangelbrettern, einem Messingdrath, dem sogenannten Weiser, und messingenen mit Oel bestrichenen Formen und brennt sie in eigenen Kapseln oder Oefen. Diese Massen werden nur so stark erhitzt, dass sie nicht sintern. Sie bleiben porös, saugen daher das Wasser an, und wenn man die Gefässe damit füllt, dringt es durch und befeuchtet die Oberfläche. Aus den verschiedensten Thonarten, welche beim Brennen in geeigneter Temperatur hinreichend porös bleiben, formt man die dialytischen Cylinder für galvanische Batterien.

### Die gemeine emailirte Fayence.

In Frankreich italienische Fayence, Majolica, häufig auch ordinäres Steingut genannt, unterscheidet sich von der feinen Fayence

<sup>1)</sup> Gentele, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 273; auch Bd. CXXXV, S. 205. Ueber den Einfluss der Chlormetalle in höherer Temperatur auf die Farben der Fayence. — <sup>2)</sup> Kohn, Wagner's Jahresber. 1858, S. 255.

durch den Gehalt an kohlensaurem Kalk, durch lockeres erdiges Gefüge, durch mehr oder minder starke Färbung der Masse, durch die Undurchsichtigkeit der verwendeten Glasur (Email). Sie ist immer blei- und zinnhaltig und undurchsichtig. Die Waare muss ihres Kalkgehaltes halber bei niedriger Temperatur gebrannt werden, da sie sonst zu Schlacke schmilzt, sie erlangt nie grosse Festigkeit, wird nicht klingend. Man brennt sie in liegenden oder stehenden runden oder viereckten Oefen, die getrockneten Geschirre werden an den kälteren Stellen frei eingesetzt, die glasirten an den heisseren Stellen gleichzeitig in Kapseln gebrannt oder zwischen Thonplatten, da beides bei wenig verschiedener Temperatur stattfindet. Wenn man die Glasur ohne Schwierigkeit auf die nur getrocknete Waare auftragen könnte, würde ein einmaliges Erhitzen genügen. Das Vorfeuer dauert 15 bis 16, das Grossfeuer 12 bis 14 Stunden. Die Waaren ertragen raschen Temperaturwechsel nicht, die Glasur erhält stets leicht Risse, durch welche die Flüssigkeiten in die Masse eindringen. Die von der Glasur entblösste Masse braust beim Uebergiessen mit Säuren, weil nur ein Theil des Kalkes sich beim Brennen mit Kieselsäure vereinigt hat.

Töpferthon, plastischer Thon, Kalkmergel und Quarzsand dienen zur Bildung der Masse in verschiedenem Verhältniss. Bei zu geringem Kalkgehalt lässt sich keine zinnhaltige Glasur einbrennen, welche nicht abspringt, wird der Kalkgehalt zu gross, so wird die Masse selbst zu vergänglich und braune Glasur wird zu sehr eingesaugt.

Der Fabrikant Pichenot mischt die Masse aus 25 Thln. plastischem Thon von Vaugirard, 25 Thln. Mergel von Menilmontant, 13 Thln. Sand und 37 Thln. gebrannter und gemahlener Masse. Andere nehmen für Waare, welche weiss glasirt werden soll, plastischen Thon von Arcueil 8 Thle., Grünlichen Thonmergel 36 Thle., weissen Kalkmergel 28 Thle., lehmigen Sand 28 Thle., für braun zu glasirende Waare plastischen Thon von Arcueil 30 Thle., grünlichen Thonmergel 32 Thle., weissen Kalkmergel 10 Thle., Sandmergel oder lehmigen Sand 20 Thle.

Nach der Untersuchung von Barral und Salvétat haben verschiedene Proben von Fayence (glasurfrei) die folgende Zusammensetzung.

Ursprung der Fayence.	Kiesel- erde.	Thon- erde.	Kalk.	Ma- gnesia.	Eisen- oxyd.	Kohlen- säure u. Verlust.
1. von Lucca de la Robbia	49,65	15,50	22,40	0,17	3,70	8,58
2. Majolica . . . . .	48,00	17,50	20,12	1,17	3,75	9,46
3. altspanische . . . . .	46,04	18,45	17,64	0,87	3,04	13,96
4. modernspanische v. Va- lencia . . . . .	51,55	20,52	13,64	1,24	2,63	10,42
5. v. Manassès . . . . .	54,71	18,80	19,69	Spr.	2,20	4,60
6. Delftwaare . . . . .	49,07	16,90	18,01	0,82	2,82	13,09
7. aus Persien . . . . .	48,54	12,05	19,25	0,30	3,14	16,72
8. v. Nèvres . . . . .	56,49	19,22	14,96	0,71	2,12	6,50
9. v. Rouen . . . . .	47,96	15,02	20,24	0,44	4,07	12,27
10. v. Paris . . . . .	61,50	12,99	16,24	0,15	3,01	6,10
11. v. Pichenot . . . . .	56,30	26,00	14,24	Spr.	1,30	1,10

Die Fayence wird mit einem Glase aus Kieselerde Bleioxyd und Alkali, welches durch Zinnoxid oder Antimonsäure in ein undurchsichtiges Email verwandelt wird, glasirt. Je geringer der Bleigehalt, desto härter aber auch schwerer schmelzbar ist die Glasur, je mehr Blei, desto leichter schmelzbar und weicher fällt sie aus. Bastina in giebt folgende einfache Vorschrift zur Glasur, und offenbar ist es nicht nöthig so überaus genau den Bleizusatz zu reguliren wie man früher meinte, da doch viel Blei sowohl beim Fritten wie beim Glasiren verdampft. Man stellt sich zwei Oxydgemenge dar, von denen das für bessere härtere Glasur auf 77 Thle. Bleioxyd 23 Thle. Zinnoxid, das für weichere nur 17 Thle. Zinnoxid enthält, und schmilzt 45 Thle. des ersten Gemisches mit 45 Thln. Quarz, 2 Thln. Mennige, 5 Thln. Kochsalz und 3 Thln. calcinirter Soda zusammen, während man für die weichere Glasur auf ebensoviel des zweiten Oxydgemisches und Quarzsand nur 3 Thle. calcinirte Soda und 7 Thle. Kochsalz zusetzt. Die gemahlene Glasur wird zu einer Schlempe angerührt und durch Eintauchen, Begiessen oder Schwenken aufgetragen. Setzt man zu 95 Thln. dieses weissen Emails 5 Thle. Kobaltoxydul so erhält man blaues, 5 Thle. Kupferoxyd grünes, 4 Thle. Kupferoxydul und 2 Thle. Neapelgelb pistaciengrünes, 6 Thle. kohlsaures Manganoxydul violettes Email. Gelbes Email erhält man durch Schmelzen von 125 Thln. Mennige mit 10 Thln. antimonsaurem Kali, 2 Thln. Eisenoxyd, 25 Thln. Borax und 50 Thln. Sand. Braunes Email aus 52 bis 53 Thln. Mennige, 5 bis 7 Thln. Braunstein, 41 bis 42 Thln. Ziegelmehl.

Die Ofenkacheln sind ebenfalls gemeine Fayence, man hat statt der früheren kalkhaltigen Masse in neuerer Zeit eine festere aus Thon und Sand oder Chamotte bereitete substituirt<sup>1)</sup>, deren Oberfläche mit einer kalkreichen Thonschlempe begossen wird, worauf sich die Glasuren gut einbrennen, ohne rissig zu werden. Knauss<sup>2)</sup> hat eine gute weisse Ofenkachelglasur analysirt und sie zusammengesetzt gefunden aus Bleioxyd 23,6, Zinnoxid 15,6, Kieselerde 43,5, Thonerde 1,7, Eisenoxyd 0,5, Kalk 3,8, Magnesia 1,6, Alkalien und Verlust 9,7. Man würde durch Fritten von 25 Thln. Mennige, 16 Thln. Zinnoxid, 38 Thln. Quarz, 12 Thln. Thon, etwas Kalk und Magnesia circa 10 Thle., und 18 Thln. calcinirter Soda eine ähnliche Glasur erhalten, wobei die Zusammensetzung des Thons und des Sandes zu berücksichtigen wäre.

### Gemeines Töpfergeschirr.

Diese Waare muss sehr billig geliefert werden; in den meisten Fällen mit Ausnahme der Blumentöpfe wird sie mindestens auf der Innenseite oft auf beiden Seiten mit Glasur versehen, um das Eindringen der Flüssigkeit zu verhüten, die Glasur ist durchsichtig, besteht aus Kieselerde Thonerde und Bleioxyd, ist gewöhnlich durch zufällige Beimengung namentlich Eisenoxyd gefärbt oder erhält bestimmte Farben durch Zusatz mancher Metalloxyde (Bd. III, S. 612). Sie pflegt nur durch Zusammenmischen der geschlemmten Bestandtheile, welche nicht vorher gefrittet werden, und Auftragen des Glasurschlammes durch

<sup>1)</sup> Chemie u. Industrie unserer Zeit von Schwarz, Breslau 1862. Bd. I, S. 468.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 236.



Begiessen der nur getrockneten nicht verglühnten Gefässe und Einbrennen in einem Feuer befestigt zu werden.

Bisweilen findet sich Thon, der hinreichend feinen Sand enthält und doch plastisch genug ist, um sich leicht formen zu lassen, aber auch beim Trocknen und Brennen nicht zu sehr schwindet, wodurch ein Verziehen und Rissigwerden der Geschirre veranlasst werden müsste. Wo man solchen Thon nicht findet, vermengt man fetteren Thon mit magerem oder Lehm, seltener mit Sand oder gemahlenen Scherben, weil es schwieriger ist damit eine genaue Mischung zu bewirken.

Der Thon wird in eine ausgemauerte Grube geworfen, umgestochen mit Wasser begossen, damit er sich gleichmässig anfeuchtet. Es stellt sich dabei häufig das Faulen ein, was die Qualität wesentlich verbessert. Wenn es angeht lässt man ihn im Winter durchfrieren. Der gleichmässig befeuchtete Thon wird durchgestochen, getreten, sorgfältig alle Steine besonders Schwefelkieskörner die häufig darin vorkommen, ausgelesen, in Ballen geformt, diese mit einem an einem Ende über einer schiefstehenden Bank drehbar befestigten Messer in Platten geschnitten, nochmals getreten und dann auf der Scheibe geformt. Die feuchten Waaren werden auf Gestellen im Schatten getrocknet, sehr selten verglüht, ehe man sie mit Glasur versieht. Es ist daher auch Eintauchen in Glasur, wobei sie leicht zu sehr erweichen, nicht die gewöhnlichste Methode, sondern das Begiessen. Bisweilen wendet man auch das Bestäuben der feuchten Geschirre mit Glasurpulver an. Davon ist jedoch sehr abzurathen, weil der Staub der bleiischen Glasur dem Arbeiter leicht schadet, viel Glasur verloren und eine Gleichmässigkeit schwer erzielt wird. Bisweilen begiesst man die lufttrocknen Geschirre, bevor man sie mit der Glasur überzieht, mit einer Schlempe aus hellem etwas Kalk enthaltendem, oder mit dunkel durch Eisenoxyd gefärbtem Thon, um ihnen ein gefälligeres Aussehen zu ertheilen, und begiesst mit der Glasurschlempe nachdem die Thonschlempe völlig getrocknet ist. Die Glasur wird bisweilen noch aus Thon und Bleiglanz, welcher daher den Namen Glasurerz (Alquifoux s. 2. Aufl. Bd. I, S. 606) führt, am häufigsten jetzt aus Bleiglätte und Thon hergestellt.

Je nach der Beschaffenheit des Thons oder Lehms, welchen man anwendet, wechselt die Menge des zusetzbaren Bleioxydes, aber auch je nach dem Hitzgrad bei dem man brennt. 7 Thle. Glätte auf 4 Thle. Lehm, oder 4 Thle. Glätte auf 1 Thl. Thon und 1 Thl. Sand, oder 2 Thle. Glätte, 2 Thle. Soda 1 Thl. Sand sind übliche Verhältnisse. Wird die Glasur bei zu niedriger Temperatur eingebrannt, so bleibt Bleioxyd unverbunden mit Kieselsäure. Die Glasur giebt dann an schwache Säuren selbst leicht Bleioxyd ab und die Geschirre werden gefährlich für den Gebrauch. Wenn aber der Glasur nicht zu viel Blei zugesetzt und bei genügendem Feuer eingebrannt wurde, so löst sich in den Flüssigkeiten, die in der Küche mit den Gefässen in Berührung zu kommen pflegen, kein Blei auf. Ungenügend erhitzte Glasur erscheint nie glasglänzend, freilich kann auch zu starke Hitze veranlassen, dass die Glasur aufgesaugt wird, oder sich stellenweise zusammenzieht. Die Oberfläche sieht dann netzartig aus. Erlenmeyer<sup>1)</sup> hat beim Auskochen von einer Menge Töpfergeschirre mit Wasser, welches 4 Thle. Essigsäure auf 1000 Thle. Wasser enthielt, in der Mehrzahl der Fälle

<sup>1)</sup> Dingler's polytechn. Journ. Bd. CXLIV, S. 390 bis 398.

Blei in Lösung erhalten und zwar zum Theil sehr beträchtliche Mengen, ein Beweis dass das Töpfergeschirr weit öfter der Gesundheit gefährlich wird, als man allgemein glaubt.

In neuerer Zeit hat Wagner Zinkblende<sup>1)</sup> als Ersatz für Bleiglanz vorgeschlagen und 5 Thle. Zinkblende mit 22 Thln. Glaubersalz und 20 Thln. Sand gemischt angewandt. Wenn sich herausstellt, dass bei der Temperatur des Töpferofens diese Glasur genügende Hitze erhält um zu fließen und ein Glas zu bilden, ist sie sicher brauchbar; verglast sie unvollständig, so ist das Zinkoxyd fast eben so schädlich wie Bleioxyd. Wagner macht den Vorschlag, ein Gemisch von Wasserglas und einer Lösung von Zinkoxyd in Aetznatron anzuwenden. Leibl<sup>2)</sup> rath, die Gefässe in Wasserglaslösung zu tauchen und eine gepulverte Fritte aufzusieben, dann nochmals in Wasserglaslösung einzutauchen und zu brennen, wozu die bisher übliche Temperatur genüge. Die Fritte bereitet man durch Vermischen von 100 Thle. syrupdicker Wasserglaslösung mit Kalkmilch, welche 5 bis 6 Thle. Kalk enthält, und Abdampfen der Masse zur Trockne, oder indem man 100 Thle. Quarzpulver mit 80 Thln. Pottasche, oder 70 Thle. Soda, 8 bis 10 Thle. Salpeter und 20 Thle. Kalk zu einem Glase schmilzt. In Oberfranken wendet man zum Glasiren eine Hohofenschlacke an. Leider ist dieselbe doch viel schwerflüssiger als die gewöhnliche Bleiglasur (S. Bd. III, S. 612), und daher nur bei Thon, der nicht leicht im Feuer schmilzt, und bei billigem Brennmaterial anwendbar.

Die Töpferöfen sind meist liegende 7 bis 8 Fuss hohe 20 bis 30 Fuss lange Flammöfen mit einer Feuerung; dass darin die Hitze sehr ungleichmässig vertheilt ist, kann nicht verhindert werden. Die vorgeschlagenen Abänderungen scheitern nur an der grösseren Kostspieligkeit. Das Vorfeuer pflegt 11 bis 12 Stunden, das Scharffeuer 4 bis 5 Stunden zu dauern. Nach 18 bis 24 Stunden Abkühlung wird der Ofen ausgetragen.

Blumentöpfe werden aus Töpferthon gefertigt aber nicht glasirt. Sie werden in vielen Gegenden schwarz verlangt. Dies wird erreicht, indem man zu einer bestimmten Zeit während des Scharffeuers durch Birkenreiser, die man verbrennt, den ganzen Ofen mit dickem Rauch füllt, wo der sich bildende Theer in die Thonmasse einzieht und Kohlenstoff absetzt.

### Ziegelfabrication<sup>3)</sup>.

Die am meisten verbreiteten dicht unter der Erdoberfläche an vielen Stellen in den meisten Gegenden vorhandenen Thonarten pflegen mit mancherlei fremden Bestandtheilen gemischt zu sein. Nur sie kommen bei der Fabrication der Back- oder Barrensteine, Dachziegel, Drainröhren wegen des geringen Preises und des allgemeinen Bedürfnisses in Betracht. Sie enthalten in der Regel ganz beträchtliche Mengen von Eisen entweder im Zustand von Oxydul wodurch sie dann im rohen ungebrannten Zustande grünlich oder bläulich, oder als Oxydhydrat wo sie gelb gefärbt erscheinen. Bei dem Brennen nimmt die daraus ge-

<sup>1)</sup> Wagner's Jahresber. 1857. Bd. III, S. 193. — <sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 317. — <sup>3)</sup> Otto, Lehrb. d. rat. Praxis d. landwirthschaftl. Gew. 5te Aufl. Braunsch. 1862. Bd. II, S. 458 u. ff. — Hensinger von Waldegg, die Kalk-, Ziegel-, Röhren-Brennerei. Leipzig 1861.

fertigte Waare dann mindestens äusserlich durch Bildung von Eisen-oxyd eine rothe Farbe an. Ist das Eisen in nicht gar zu grosser Menge vorhanden, so pflegt es kein Hinderniss für die Verwendung des Thons zu Ziegeln zu sein. Ein nicht allzugrosser Kalk- und Magnesiagehalt ist ebenfalls nicht schädlich, so lange er nicht so hoch steigt, dass bei einem lebhaften Feuer die Steine verglasen. Wenn dies aber eintritt, so hat es nicht nur den Nachtheil, dass die dem Feuer am nächsten stehenden Steine beim Brennen schon zu Schlacke schmelzen, während die entferntesten noch nicht gar gebrannt sind, was durch Abänderung der Feuerung und Anwendung von weniger intensivem Feuer vermieden werden könnte, sondern es zeigt sich auch, dass solche stark kalkhaltigen Steine, wenn sie bei der für sie passenden Temperatur gebrannt werden, also nur so weit erhitzt wurden, dass sie etwas sinterten, klingend und fest werden, dennoch der Witterung schlecht widerstehen abblättern und zerfallen.

Nach Sauerwein <sup>1)</sup> kann man einem Ziegelthon bis zu 20 Proc. Kreide beimengen, ohne dass die Steine zu leicht schmelzbar werden, und wenn sie genügend gebrannt sind, von der Witterung und dem Frost leiden. Wenn dagegen mehr kohlensaurer Kalk im feinvertheilten Zustande zugemischt wird, werden die Steine weich, zerschlagen sich sehr leicht mit dem Hammer, und widerstehen der Witterung nicht. Bei 18 Proc. kohlensauren Kalk entsprechend 10 Proc. kaustischem Kalkgehalt hat man sehr gute dauerhafte Steine, nur etwa  $\frac{1}{7}$  des Kalks hatte sich beim Brennen mit Kieselsäure verbunden.

Diese Untersuchung hat den Ziegeleibesitzer Ziegler <sup>2)</sup> in Heilbronn veranlasst ein Verfahren mitzutheilen, welches in Württemberg mit bestem Erfolg üblich sein soll bei Ziegelwaare, welche aus Lehm gefertigt wird, der 40 Proc. kohlensauren Kalk und mehr in feinvertheiltem Zustand enthält. Wird solches Material stark gebrannt, so sintert es und giebt leicht viel geschmolzenen Ausschuss. Die Steine, welche so stark erhitzt wurden, dass sie durchweg sinterten, sind sehr hart, widerstehen der Atmosphäre, sind aber kaum zu behauen. Die nur halbgar gebrannten Steine, worin der Kalk nicht vollständig die Kohlensäure verloren hat, sind sehr weich und nur zu Innenwänden zu gebrauchen, sie faulen, zergehen vollständig durch Feuchtigkeit. Aber der mittlere Theil des Ofeninhaltes, der genügende Hitze erhielt um alle Kohlensäure aus dem Kalk auszutreiben und seine Einwirkung auf die kieselsaure Thonerde hinreichend zu befördern, liefert ebenfalls keine Steine, die den atmosphärischen Einflüssen widerstehen, wenn dieselben nicht, sobald sie ausgetragen werden können, in Wasser getaucht oder so lange mit Wasser begossen werden, als sie davon aufsaugen. Man kann das Abkühlen dieser Steine durch baldiges Oeffnen der Oefen unbedenklich sehr beschleunigen. Das Wasser wirkt auf die noch warmen Steine ehe sie Zeit gehabt haben Kohlensäure anzuziehen wie auf hydraulischen Cement. Sie beschlagen mit einer weissen Kalkhaut beim Trocknen, widerstehen aber nach dieser Behandlung allen äusseren Einflüssen sogut wie aus kalkfreiem Thon gebrannte Steine und verlangen weit weniger Brennmaterial.

Der Thon darf ferner weder zu fett noch zu mager sein. In er-

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 38.

<sup>2)</sup> Gewerbebl. f. Württemb. 1862, Nr. 49; Polyt. Centralbl. 1863, S. 279.



stem Fall trocknen die Steine zu langsam, verziehen sich dabei und werden leicht rissig, beides findet noch mehr beim Brennen statt, wo solche Steine leicht in Stücke brechen. Ist der Thon zu mager, so gehen beim Formen, namentlich beim Aufstellen zum Trocknen, viel Steine verloren und sie erlangen dann selbst durch starkes Brennen selten genügende Festigkeit. Zu fetter Thon liefert Steine, die sich schwer formen und gebrannt nicht beliebig mit dem Hammer behauen lassen, wenn sie genügend erhitzt sind. Den letzteren Fehler zeigen ferner alle Steine, die zu sehr gesintert zu glasig geworden sind. Ueberdies haftet der Mörtel schlecht an ihnen. Zu schwach gebrannte Steine, so wie die aus zu magerem Thon bereiteten, lassen sich gut behauen, haben aber zu wenig Festigkeit und widerstehen der Einwirkung der Feuchtigkeit und dem Froste nicht. Dass der Thon keine groben Steinstücke enthalten darf, leuchtet von selbst ein. Quarzstücke, Kieselsteine, werden im Feuer mürbe, dehnen sich aus und zersprengen den Stein, Kalk und Gyps (Versteinerungen, Belemniten u. s. w.) brennen sich, ziehen an der Luft Wasser an und zerstören den Stein unfehlbar; Schwefelkies in gröberen Stücken macht den Stein zerbersten, indem sich das geglühte Schwefeleisen an der Luft in Vitriol verwandelt; ist der Kies fein eingesprengt, so erleidet er dieselbe chemische Veränderung, zersprengt zwar dann die Steine nicht, wittert aber aus. Enthält der Thon Gyps und Magnesia, so pflegt schwefelsaure Magnesia auszuwittern. Diese Erscheinung, das Auswittern, die sogenannte Salpeterbildung, kommt übrigens auch bei Mauerwerken von ganz tadellosen Steinen vor, wenn der Kalk des Mörtels alkali- oder gypshaltig ist. Gestattet die Beschaffenheit des Thones die Steine stark zu brennen, so wird der Gyps zersetzt und kieselsaurer Kalk und Magnesia gebildet, welche den Steinen keinen Nachtheil bringen. Aus allem dem geht hervor, dass für gute Ziegelwaare ein Thon, der eisenhaltig sein kann, gleichmässig mit feinem Sand gemischt das beste Material bildet. Man kann einen solchen als fetten Lehm bezeichnen. Er findet sich nicht selten in ausgezeichnete Beschaffenheit an den Flussufern, in sehr vielen Fällen muss man aber die gegebenen Thone mit Sand mischen. Oder man vermengt die oberen Lagen, welche nicht selten zu mager sind, mit den unteren, welche häufig zu fett befunden werden, was leichter gelingt als die Beimengung von Sand zu sehr fettem Thon, der überall der Bearbeitung grosse Schwierigkeiten entgegenstellt und grossen Kraftverbrauch erfordert.

Schon beim Graben des Thones suchen die Arbeiter die grössten Einmengungen zu entfernen, indem sie in mässig dicken Schichten den Thon mit den Schaufeln abstechen; dann wird er mit Wasser befeuchtet, und wenn dieses sich gleichmässig durchgezogen hat, knetet man ihn, wobei die erforderliche Beimengung von magerem Thon oder Sand erfolgt, entweder durch Treten, was man meist von Pferden oder Ochsen vollbringen lässt, weil es für Menschen zu mühsam ist, wobei man jedoch die Möglichkeit des Auslesens der Steine einbüsst, oder indem man ihn in reine flache gemauerte Vertiefung bringt, in deren Mitte ein Baum senkrecht aufgestellt ist, um den ein horizontaler Baum im Kreise herumbewegt werden kann, woran ein Karren mit breiten Rädern verschiebbar befestigt ist, der in bald weiteren bald engeren Kreisen auf dem Thon läuft und ihn knetet, wenn Pferde an den Baum gespannt ausserhalb die kreisförmige Grube umgehen.

Zweckmässiger ist es den Thon durch die Thonschneide-Maschine, die sogenannte holländische Kleymühle, zu kneten und zu mischen. Dieselbe besteht aus einem senkrecht gestellten unten sich verengenden Cylinder oder eigentlich Conus, in dem eine Axe steht, die mit Messern besetzt ist, welche bis an die Wandung des Cylinders reichen und in einer Spirallinie mit Neigung von etwa 20 Grad gestellt sind. Durch Maschinenkraft oder durch Pferde wird die Welle gedreht, der Thon zerschnitten, gedrückt, gemengt und aus einer seitlichen dicht am Boden befindlichen Oeffnung bearbeitet heraus gedrängt. Der Preis der Waare lässt selten eine sorgfältigere Bearbeitung zu, das Beste ist natürlich auch hier den Thon zu schlemmen, aber selbst für bessere Arbeiten kann man sich begnügen den Thon zu einem Brei anzurühren, der nur eben so flüssig ist, dass man ihn durch Siebe giessen kann<sup>1)</sup>. Um einen solchen Brei herzustellen, bedient man sich sehr zweckmässig eines langen viereckten Kastens, in dem eine mit vielen Armen versehene Welle horizontal liegt. Wenn der Kasten gehörig mit Thon und Wasser beschickt ist, bedeckt man denselben mit einem Deckel und lässt die Welle an. In den Ecken des Kastens, wo die Arme der Welle nicht hingreifen, setzen sich die gröberen Steine ab, der Rest der gröberen Beimischungen bleibt auf dem Siebe.

Das Formen<sup>2)</sup> geschieht entweder mit der Hand oder durch Maschinen bei den Barrensteinen, für die Dachziegel hat sich bislang keine Maschine als recht zweckentsprechend gezeigt Röhren; aller Formen auch die viereckten, welche als hohle Steine für Mauern benutzt werden, presst man stets durch Maschinen.

Das Formen der Ziegel mit der Hand „Streichen“ genannt geschieht, indem man einen Ballen der gehörig zubereiteten Thonmasse in einen Rahmen von Holz oder Gusseisen einschlägt, sorgfältig in den Ecken eindrückt und den Ueberschuss des Thons mit einem Streichbrett abstreicht. Damit die Thonmasse leicht loslässt, taucht man die Formen vorher in Wasser oder bestreut sie und den Thonballen mit feinem Sande. Die Rahmenform entleert man durch Umkippen auf ein Brettchen und bringt darauf den Stein auf die Gestelle im Trockenschuppen oder legt sie wohl auch nur platt auf eine wohlgeebene Stelle des Bodens, die mit Sand bestreut ist. Wenn die Steine so weit abgetrocknet sind, dass sie auf die Seite hochkant gestellt werden können, richtet man sie auf, sind sie noch trockner geworden, so stellt man dieselben nebeneinander, eine zweite Reihe schief darauf u. s. f. Bei trockner Luft lässt man sie länger auf der breiten Seite liegen und kehrt sie einmal um, denn es entsteht sonst die Gefahr, dass die Kanten ganz trocken werden, während die Mitte noch nass ist; wenn diese dann trocknet und schwindet, können die harten Ränder nicht folgen, es entstehen Verbiegungen und Risse. Wegen des Schwindens beim Trocknen und Brennen macht man die Formen grösser als die Steine ausfallen müssen. Man giebt ihnen die halbe Breite wie Länge und etwas weniger als  $\frac{1}{4}$  Dicke, damit 4 mit Mörtel gesammelte Steine dieselbe Höhe wie Länge zeigen. In manchen Gegenden macht man die Steine 9 oder 10 Zoll lang, in anderen einen Fuss. Für letztere Grösse sind Formrahmen gebräuchlich von 13 Zoll Länge,  $6\frac{1}{2}$  Zoll Breite,

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 310. — <sup>2)</sup> Grubitz: polyt. Centralbl. 1856, S. 410. — Türschmidt, Ziegelfabr. Berlin. 1858.

$2\frac{7}{8}$  Zoll Höhe im Lichten, die gebrannten Steine fallen dann circa 1 Fuss lang,  $\frac{1}{2}$  Fuss breit,  $2\frac{5}{8}$  Zoll dick. Diese Grösse ist zwar für den Maurer angenehm, für die Fabrication bringt sie Schwierigkeiten mit sich, theils beim Trocknen was schwieriger gleichmässig gelingt, theils beim Brennen wo das Gaarbrennen kostspieliger wird.

Die Steine dürfen sich beim Trocknen nicht an ihre Unterlage anhängen, weil diese beim Schwinden nicht folgen kann, wodurch ebenfalls rissige Waare erzeugt werden würde, man verschiebt sie deshalb darauf oder bestreut dieselbe mit Sand vor dem Aufsetzen; durch Behängen der Trockenschuppen mit Matten oder Vorsetzen von Brettern schützt man die trocknenden Steine sowohl vor der zu raschen Austrocknung durch Wind als vor Nasswerden durch Regen.

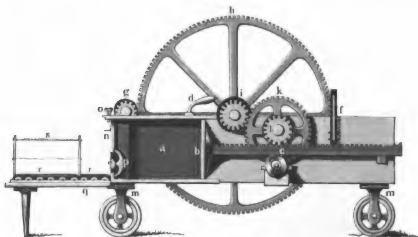
Die Dachziegel formt man, indem ein Arbeiter auf einem Brett, auf das man zwei Leisten legt, einen Thonballen mit einer Rolle zu einer Schwarte auswalzt, oder mit dem Streichbrett austreibt, wenn weichere Masse verarbeitet wird. Für sogenannte Biberschwänze hat man dann nur noch die Nase, woran sie aufgehängt werden, anzusetzen, indem man ein Stück Thon anklebt, und die Ränder zu beschneiden. Bei den sogenannten Krempziegeln aber muss die rechte Längskante etwa einen Zoll rechtwinklig aufgebogen, an der linken Seite aber die Schwarte auf  $\frac{1}{3}$  ihrer Breite halbkreisförmig aufgebogen werden, was man durch ein halbrundes nach vorn etwas verjüngtes mit einem Griff versehenes Holzstück bewirkt, was man auf das Formbrett legt, ehe man den Thon darauf bringt und wegzieht, sobald das Nasensetzen Formen und Beschneiden ausgeführt worden ist. Der Ziegel bleibt auf dem Brette zum Trocknen liegen. Das Formen von Dachziegeln in gusseisernen aus zwei Hälften bestehenden Formen pflegt keine guten Ziegel zu liefern, sie verziehen sich mehr als die gestrichenen und sind auf der Oberfläche minder dicht, weil dieselbe nicht durch Ueberstreichen mit der genässten Hand gewissermaassen verschlemmt wird, saugen daher mehr Wasser auf und leiden durchs Frieren.

Seit hohle Röhren zum Drainiren der Felder eine grosse Verwendung gefunden haben, wendet man nicht allein für diese sondern auch für die Bildung von Backsteinen die mechanische Formung häufig an. Die Röhren formt man in Pressen nach Art der Macaroni oder Bleiröhrenpressen (Fig. 67). Dieselben bestehen im Wesentlichen der Regel nach aus einem liegenden viereckten Kasten *a*, dessen Deckel *d* geöffnet wird, um ihn mit Thon zu füllen, dann fest verschlossen werden muss. An die bewegliche Rückwand *b* des Kastens ist eine Zahnstange *c* befestigt, welche durch ein Vorgelege von Zahnrädern *k*, *i*, *h*, kräftig gegen den im Kasten *a* befindlichen Thon gedrückt, und in dem Maasse als derselbe aus den Oeffnungen in der Vorderwand geformt austritt, in den Kasten nachgeschoben werden kann, bis derselbe leer und die Hinterwand *b* bis an die Vorderwand *p* bewegt ist. Sie wird dann durch Rückwärtsdrehen zurückgezogen und der leere Kasten frisch beschickt. Die Vorderwand besteht aus einer auswechselbaren Platte *n* welche der Aussenseite der zu bildenden Röhren entsprechende Oeffnungen hat, und einem Dorn, welcher durch einen Bügel *p* frei in der Mitte der Oeffnung gehalten wird, bestimmt die innere Form der Röhre und die Dicke der Wandungen. Um den Bügel herum quetscht sich die von hinten gepresste Thonmasse und entweicht durch die Oeffnung *z* zwischen Dorn und dem Vorderwandsausschnitte in der Platte *n*.



Dieser kann eine Kreisform oder jede andere haben. Ist dieselbe von der Grösse des Querschnittes eines Backsteines und parrallelepipedisch,

Fig. 67.



so ist es klar, dass man die hervortretende Röhre, die sich auf einem Tisch, der gebildet ist durch ein Tuch ohne Endē *r*, welches durch kleine leicht bewegliche dicht aneinandergelegte Walzen getragen wird, leicht vorwärts schiebt, mit Hülfe von Drähten *s* nur in die Länge von Backsteinen zerschneiden darf, um hohle Steine zu gewinnen. Wollte man denselben nur eine Höhlung geben, so würde die obere Fläche des Steines beim Trocknen leicht einsinken, man bringt daher statt einem 2 oder 3 Dorne in der Oeffnung an. Es bleiben dann in dem Stein ein oder zwei Mittelwände stehen (Fig. 68). Sehr zweckmässige andere Formen von hohlen Backsteinen zeigen die Figuren 69 und 70;

Fig. 68.

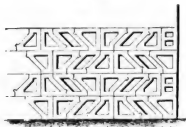
Fig. 69.

Fig. 70.



Fig. 71 zeigt die Art ihrer Benutzung beim Mauern im Verband.

Fig. 71.



Diese Steine pflegen in der Regel grösser gemacht zu werden, als die massiven Barrensteine, sie sind daher in Gemeinschaft mit diesen schwierig zu verwenden, es ist nicht leicht so grosse massive Steine herzustellen wegen der Austrocknung und dem Schwinden<sup>1)</sup> (s. o.). Aber die hohlen lassen vor Kopf Oeffnungen, welche geschlossen werden müssen. Diese Schwierigkeit hat in vielen

<sup>1)</sup> Hohle Steine für Stalldecken. Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1859. S. 726.  
— Scheerer, polyt. Centralbl. 1858, S. 1623.

Fällen ihre allgemeinere Verwendung beschränkt, obwohl die Steine für ein gleiches Volumen Mauerwerk weniger kosten als massive. Indem man aber jetzt Steine herstellt, welche nicht der Länge, sondern der Breite nach durchbohrt sind, auch solche, die an einer Seite der Durchbohrung wieder geschlossen sind <sup>1)</sup>, also Topfsteine sind, wird dieses Hinderniss völlig beseitigt. Die Steine sind leichter zu trocknen und zu brennen als volle Steine <sup>2)</sup>.

Die Drainsröhrenpresse scheint auf den ersten Anblick ebenfalls benutzbar volle Steine liefern zu können. Sie ist aber dazu schlecht geeignet, besonders weil hierbei die Masse des Materials für jeden Stein sehr gross ist, man deshalb sehr häufig einhalten und den Kasten frisch mit Thon füllen muss. Man hat sich deshalb bemüht continuirliche Pressen herzustellen. Dies ist wohl Schlickeisen <sup>3)</sup> am besten gelungen, der eine verbesserte Thonschneidemaschine zu diesem Zweck

Fig. 72.



anwendet, welche Fig. 72 zeigt. Der bewegliche Boden, die richtige Form und Stellung der Messer und die geeignete Neigung der Wandungen des Maules der Maschine haben es möglich gemacht, einen gleichmässig durch die ganze Masse hindurch gepressten nicht zum Aufreissen an den Kanten geneigten Thonstreifen zu erzeugen. Bei Anwendung derselben Formöffnung aber von ein Paar Walzen, um den Thon aus der Form zu pressen, nachdem er durch eine Thonschneide sorgfältig bearbeitet ist, haben die Gebrüder Sachsenberg eine bewährte Maschine zum Formen massiver Backsteine in Betrieb gesetzt. Wo guter gleichmässiger Ziegelthon zu Gebote steht, liefert diese Maschine vortreffliche Steine auf den Lagerflächen genügend rau, um sich gut mit dem Mörtel zu verbinden, auf den anderen Flächen fast so glatt wie geschliffen <sup>4)</sup> (Fig. 73). Durch den Trichter *a* wird

der Thon zugeführt, durch die sich drehende Schnecke nach *d* gebracht, wobei derselbe gut gemengt und geknetet wird. Hier erfassen ihn die beiden durch kräftige Vorgelege gedrehten Walzen *ff* und pressen ihn in den Hals *k*, woraus er durch das glatt polirte Mundstück *l* auf den

<sup>1)</sup> Beecher u. Kessler, Hohle Ziegel mit geschlossenem Kopf. Polytechn. Centralbl. 1860, S. 1382. — <sup>2)</sup> Cliff, Ziegelpresse mit directem Dampf. London, Journ. of arts. 1853, S. 187; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 120. — Schlosser'sche Thonröhrenpresse. Bull. de la soc. d'encour. 1857, S. 148; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 408. — Borrie, polyt. Centralbl. 1856, S. 193. — <sup>3)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 16 u. Bd. CLXIII, S. 261; ferner Bd. CLIX, S. 335 u. 468; Bd. CLX, S. 197 u. Bd. CXLII, S. 88; auch Fowler. ebendas., Bd. CXXVI, S. 347. — Goffard, Bayerisches Kunst- u. Gewerbeblatt. 1857, S. 690. — Polyt. Centralbl. 1858, S. 535. — <sup>4)</sup> Ward u. Burman, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 93. — Whitehead, ebendas., S. 97; Oates Mech. Mag. 1860, S. 316; Polyt. Centralbl. 1860, S. 929.





feuerfest ist, zusetzt, blüssen sie wenig an ihrer Unschmelzbarkeit ein, und erlangen schon durch einen geringen Zusatz eine grosse Festigkeit <sup>1)</sup>. In England bereitet man feuerfeste Steine (Dinas<sup>2)</sup> aus einem Quarzfelsen mit Zusatz von etwas Kalk, die den Vorzug haben, sich in der Hitze auszudehnen statt zu schwinden, daher sehr dichte Gewölbe für Flammöfen geben. Sie können nur durch Pressen geformt werden. Dem aus 98,3 bis 96,7 Kieselsäure, 0,72 bis 1,37 Thonerde, 0,18 bis 0,48 Eisenoxydul, 0,22 bis 0,19 Kalk, 0,14 bis 0,20 Kali und 0,35 bis 0,50 Wasser bestehenden gepulverten Gestein wird 1 Proc. Kalk und das zum Formen erforderliche Wasser zugesetzt. Metalloxydreichen Schlacken widerstehen sie schlecht, den höchsten Temperaturen aber vortrefflich.

Die feuerfesten Steine bereitet man aus den feuerfesten Thonarten mit Zusatz von gebranntem gepulvertem gleichen Material Chamotte, sie werden beim Formen meistens gepresst <sup>3)</sup>. Man pflegt sie in sehr scharfem Feuer zu brennen, und dies ist namentlich deshalb wichtig damit sie nicht mehr zu viel schwinden wenn sie vermauert sind und die Oefen oder Canäle hohe Temperatur annehmen. Die durchschnittliche Zusammensetzung aller im Waleser Hüttenwesen gebrauchten feuerfesten Steine soll nach Leplay sein: 79,5 Kieselerde, 20,0 Thonerde, 0,3 Magnesia, 0,2 Eisenoxyd. Nach Gurlt <sup>4)</sup> pflegt man in England den bituminösen Schieferthon gegraben Jahre lang der Witterung auszusetzen und hält er die Vorzüglichkeit der englischen Producte zum Theil hiervon abhängig. Auch das sehr trockene Verarbeiten der Masse hält er für wesentlich.

Die nur getrockneten Ziegel nennt man Lehmziegel oder Lehmputzen, man verwendet dazu in der Regel ganz mageren Thon, theils wegen des leichteren Trocknens geringeren Schwindens und Verziehens und theils wegen des leichten Formens. Diese Lehmsteine sind zweckmässig nur zu Ausfüllung von Fachwerk, als Zwischenwände im Inneren der Häuser gut zu gebrauchen, wo sie von Nässe und Gewalt nichts zu leiden haben. Erst durch das genügende Erhitzen, das Brennen, erlangt der Thon die gehörige Widerstandsfähigkeit gegen Nässe und Druck. Die Oefen, worin man Backsteine, Dachziegel, Drainsröhren, und oft auch Kalk zugleich brennt, sind sehr verschiedener Form, bis auf die neueste Zeit ist jedoch wenig in wesentlicher Verbesserung derselben geleistet, es scheint aber, dass man jetzt dahin gelangt ist, Oefen zu construiren, die rationelleren Anforderungen entsprechen. Die alten Oefen sind entweder stehende oder liegende Flammöfen mit festem Deckengewölbe oder oben offen, oder es sind liegende Oefen ähnlich den Töpferöfen, nach dem Schornstein zu verengt. Gewöhnlich liegen drei Feuerungen bei allen diesen Oefen nebeneinander; die lufttrockenen Steine werden so eingesetzt, dass das Feuer überall durchspielen kann. In horizontaler Fortsetzung der Feuerung erbaut man die Feuergassen, weitere Canäle die man beim Einsetzen ausspart. Soll Kalk mit gebrannt werden, so kommt dieser dem Feuer zunächst zu liegen und man stellt die Steine gewölbeartig

<sup>1)</sup> Repert. of pat. Invent. 1853, S. 373; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 438. — <sup>2)</sup> Percy, Metallurgy T. I, p. 236, durch berg- u. hüttenm. Zeitg. 1862, Nr. 13; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 114. — <sup>3)</sup> Reynolds, Génie ind. 1855, S. 334; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 88. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 262.

darüber, um zu verhüten, dass der Satz einsinkt, mit dem Kalk. Diese verschiedenen Arten von Oefen pflegen 20000 bis 30000 Steine zu fassen oft auch bis 80000. Man stellt sie meistens unter Dach, um den nachtheiligen Einfluss des Regens und des Windes zu vermeiden. Die oben offenen Oefen werden, nachdem sie ganz voll gesetzt sind, oben mit nicht gaar gebrannten Steinen des letzten Brandes belegt und nur Oeffnungen ausgespart, wie bei den Gewölbeöfen auch angebracht sind, durch deren Zulegen man das Feuer zwingt, mehr nach einer andern Stelle des Ofens zu ziehen<sup>1)</sup>. In den sogenannten Feldziegeleien<sup>2)</sup> baut man häufig zwei starke parallele Mauern, setzt dazwischen die Steine mit Aussparung passender Feuergassen auf, oder man baut auch nur die Steine meilerartig zusammen, indem man je nach Beschaffenheit der zu Gebote stehenden Kohlen stärkere oder schwächere Lagen von Steinkohlenklein zwischen die Steinreihen beim Einsetzen schüttet. Die Aussenseite der Meiler wird mit Lehmörtel beklatscht oder geplackt. Mit darin angebrachten leicht zu öffnenden und verschliessenden Zugkanälen regulirt man das Feuer und verschliesst mit Lehm und Erde die entstehenden Risse in den Seitenwänden und den Decken, um eine regelmässige Verbreitung des Feuers zu bewirken und Abkühlung zu verhindern.

Mit Holz werden Feldziegel jetzt kaum mehr gebrannt. In einem Meiler oder Ofen pflegen 100000 bis 150000 Stück Steine bisweilen auf einmal gebrannt zu werden.

Das Zusammensinken der ganzen Masse, durch das Verzehren der Kohlen, durch das Schwinden der Steine beim Glühen, das Erweichen und Verdrücken der Steine an den Feuergassen bewirken bei dieser Art zu brennen, dass mehr Steine verloren gehen als bei dem Brande im Ofen. Dieser Verlust beträgt mindestens 10 Proc. Dazu kommt noch, dass wenigstens die beiden äussersten Lagen nicht gaar werden können, weil hier zu viel Abkühlung stattfindet, diese also wenig Werth haben. Alle diese Uebelstände werden sehr vermindert wenn man zwei Längsmauern auführt. Es können dieselben auch in Pisémanier gebaut werden und brennen sich dann allnählig. Da man aber den Brand stets an der Stelle, wo man den Thon gräbt und formt, vornimmt, die Steine nicht in Schuppen, sondern im Freien oder unter leichten Dächern, so gut es gehen will, trocknet, auf ganz gerade scharfkantige Steine verzichtet, so ist diese Methode doch bis jetzt die billigste. Nur ist nicht zu leugnen, dass der Thon, der sich zu Feldbränden eignet, sich nicht überall findet, und es ist in der That nicht genau bekannt, worin es liegt, dass man mit manchem Lehm, der gleiche Beschaffenheit zu haben scheint wie solcher der gute Feldziegel liefert, keine guten haltbaren Steine zu fertigen vermag selbst bei Anwendung derselben Kohlen und Verwendung derselben Arbeiter.

Dass bei dem Ziegelbrennen eine enorme Menge Wärme nutzlos verloren geht, leuchtet ein; denn wenn der letzte Stein im Ofen rothglüht, was doch nöthig ist wenn er gaar brennen soll, entweicht die Luft mit derselben Temperatur ins Freie. Man hat daher schon lange versucht Oefen so nebeneinander zu stellen, dass die entweichenden heissen Gase die Steine in einem zweiten Ofen völlig trocknen und

<sup>1)</sup> Dorn, Abzug der Feuergase in der Ofensohle. Bayersches Kunst- u. Gewerbebl. 1861, S. 82. — <sup>2)</sup> Bilfinger, Polyt. Centralbl. 1857, S. 1320.

anwärmen könnten, und dass dann nur ein Gaarbrennfeuer nöthig bleibe, um die erforderliche Gluth zu erzeugen. Der Zweck ist bisher nicht annähernd erreicht worden, theils weil die Ofenconstructions zu complicirt wurden, theils weil man nur gegen Ende des Brandes des ersten Ofens die Gase in den zweiten leiten durfte, wenn sie sehr heiss waren und wenig Wasserdampf enthielten, weil sonst die hinteren Steine durch condensirtes Wasser zu sehr erweichen, so dass sie sich verdrückten, weil man noch grössere Ofenbauten bedurfte u. s. w.

Licht und Hoffmann <sup>1)</sup> haben aber in den letzten Jahren an verschiedenen Orten ringförmig aus 12 Abtheilungen zusammengebaute Oefen mit einem centralen Schornstein hergestellt, welche allen Anforderungen zu entsprechen scheinen.

Die Luft tritt durch die Thüre einer Abtheilung ein die bereits abgekühlt ist und aus der man gerade beschäftigt ist die Steine auszukarren. Hier etwas erwärmt tritt sie in die zweite Abtheilung, in der der Brand vollendet ist, und wo die Steine soweit abkühlen sollen, dass sie ausgefahren werden können, was durch den warmen Luftstrom sehr befördert wird, der sich hier sehr stark erhitzt, um in den folgenden Abtheilungen das Brennen der zwischen die glühenden Steine von oben je nach Bedürfniss einzuschüttenden feinen Kohlen zu erhalten. Die hier erzeugten Feuergase streichen durch die folgenden Abtheilungen und heizen die dort befindlichen Steine bis zum beginnenden Glühen, in den folgenden Abtheilungen noch frische Steine trocknend ehe sie in den Schornstein entweichen. Ist die dritte Abtheilung gaar, so werden hier keine Kohlen mehr nachgegeben, sondern nur bei der nächstfolgenden. Vor der ersten Abtheilung, aus der die fertigen Steine ausgekarrt worden, lag eine andere, die zwölfte, in der frische Steine eingesetzt wurden, und durch die davorliegende elfte Abtheilung gelangten die Feuergase nach dem Schornstein. Ist die Besetzung der zwölften Ofenabtheilung mit Steinen vollendet, so verschliesst man die Einsatzthüre derselben, trennt sie durch einen luftdichten Schieber von der im Entleeren begriffenen Kammer Nr. 1, entfernt den Schieber, der sie bisher von Nr. 11 der letzten geheizten Kammer schied, öffnet den Zug, welcher von Nr. 12 nach dem Schornstein führt, und schliesst den Zug aus Nr. 11, welcher bisher die Feuergase nach dem Schornstein leitete. In dieser Weise ist der Ofen in stetem Betrieb. Er wird ohne Kosten mit heisser Luft gespeist, kann dadurch sehr hohe Temperatur an den Stellen erzeugen, wo man ihrer zuletzt bedarf; die sonst in den Schornstein entweichenden Gase dienen zum Trocknen und Vorheizen fast bis zum Glühen der zu brennenden Steine. Die Hitze, welche nach der Innenseite der Ofenabtheilungen entweicht, bleibt im Ofengemäuer, nach Aussen vermeidet man Wärmeabgabe möglichst durch Bau des Ofens in der Erde, Umschütten mit Asche und Abhaltung der Bodenfeuchtigkeit durch Asphaltplatten. Die Steine sind bei der geringen Ausdehnung der einzelnen Abtheilungen alle von dem zuletzt die höchste Hitze bewirkenden directen Feuer nicht weit ent-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLV, S. 178 u. Bd. CLVIII, S. 183, Bd. CLX, S. 199; Borrie, polyt. Centralbl. 1856, S. 193. Auch Schwarz, continuirli. Oefen, Dingl. Bd. CLI, S. 270. Ferner Algerton's Ofen mit innerer Feuerung. Pechiné, Salvétat l. c. u. Demimuid contin. Ofen, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXL, S. 268. Hand's Oefen ebendaa. Bd. CL, S. 408.



fernt, werden daher ziemlich gleichmässig erhitzt, es giebt also keine ungaaren.

Wenn es gelingt, zu mässigem Preise d. h. mit Aufwand von nicht allzuviel Kraft aus ziemlich trockenem Thon Steine zu pressen, wozu jetzt auch Aussicht vorhanden <sup>1)</sup>, so wird man diese auf dem Ofen unter dessen Dach auch im Winter fertigen und vortrocknen können und damit die ganze Ziegelfabrication auf einen weit höheren Standpunkt gebracht haben, denn während man es des Verziehs halber nicht wagen darf aus nassem Thon geformte Steine mit künstlicher Wärme zu trocknen, geht dies sehr wohl an wenn man mit nur wenig angefeuchtetem Material arbeitet, das beim Trocknen nur wenig schwindet und weit poröser ist, also auch die Feuchtigkeit aus der Mitte heraus leichter verliert.

Klinker nennt man die in Holland und Ostfriesland verfertigten meist sehr hart gebrannten Backsteine aus dem Flussschlamm. Sie pflegen in sehr grossen oben offenen Oefen bei langsamem Feuer, welches man lange erhält, sehr scharf gebrannt zu werden, so dass sie etwas verglasen. Die Oefen sind meist sehr gross, so dass sie 300000 bis über 1 Million Steine fassen, welche 12 bis 20 Feuerlöcher in den Seitenmauern haben und mit Torf gefeuert werden <sup>2)</sup>.

Sehr schöne Fliessen werden gefertigt, indem man ganz staubig trockenen Thon mit grosser Gewalt zusammenpresst; für ordinäre Waare ist dies Verfahren sowohl wegen der Kosten für Pulvern und Sieben wie für Trocknen und für die starke Pressung nicht anwendbar. Wenn die Pressformen erhabene geschnittene Zeichnungen haben, also die Oberfläche der Fliessen beim Pressen mit Vertiefungen versehen, so kann man diese mit gefärbtem Thon nachher ausfüllen, diesen ebenfalls einpressen und erhält auf diese Art Steine mit farbigen Zeichnungen, die selbst bei grosser Abnutzung nicht zerstört werden.

### Tiegel <sup>3)</sup>.

Aus ähnlichen Massen wie die feuerfesten Steine pflegt man Tiegel darzustellen; die bekannten hessischen Tiegel durch Vermischen des Almeroder feuerfesten Thones mit  $\frac{1}{3}$  Volum Quarzsand. Durch diesen Zusatz werden die Tiegel sehr porös und sehr rauh. Erstere Eigenschaft hat den Nutzen, sie gegen raschen Temperaturwechsel unempfindlicher zu machen, aber auch den Nachtheil, dass sie leichter als dichte Tiegel von solchen Substanzen angegriffen werden, welche die Masse auflösen wie Glasflüsse, Bleioxyd u. dergl., namentlich von Alkalien werden sie leicht zerstört. Ausserdem lässt sich wegen der Rauheit die geschmolzene Masse nur schlecht ausgiessen. Um diesem entgegen zu wirken, bestreicht man wohl die Innenseite mit feinem Kalkbrei, den man vollkommen trocknen lässt. Diese Tiegel schmelzen bei niedrigerer Temperatur als Schmiedeeisen. Bei Temperaturen welche höher liegen als die Schmelzhitze des Gussstahles halten sich Tiegel aus 2 Thln. gebranntem (Chamotte) und 1 Thl. ungebranntem feuerfestem Thon besser als die mit Quarz gemengten. Je feiner das Cha-

<sup>1)</sup> Wilson, polyt. Centralbl. 1861. S. 1538. — Minton, Repert. of pat. invent. 1853, S. 26; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 123; ebendas. Bd. CXLIV, S. 10; ebendas. Bradley u. Craven, Bd. CLXII, S. 175. — Julienné Génie ind. 1854, p. 281. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 259. — <sup>2)</sup> Fabrication grauer Dachziegel von Wesch. Polyt. Centralbl. 1860. S. 1670. — <sup>3)</sup> Vergl. weiter den Art. Tiegel, S. 887.

mottepulver genommen wird, desto dichter werden die Tiegel, sie schwinden aber auch um so mehr und springen um so leichter, widerstehen aber dem Angriff durch Flüsse auch besser (Biachoff)<sup>1)</sup>.

Beaufay in Paris verfertigt sehr feuerfeste Tiegel aus 2 Thln. gebranntem und 1 Thl. ungebranntem Thon von Andenne. Die Masse ist sehr fein, und sie sind mit einer dünnen Schicht ungebrannten Thones überzogen, um sie recht glatt zu machen.

Nach Gaffard und nach Bower<sup>2)</sup> soll man aus gewöhnlichem Thon feuerfeste Tiegel darstellen, indem man die löslichen Bestandtheile durch Salzsäure auszieht, ein sicher unpraktischer Vorschlag.

Die Graphittiegel bestehen aus 3 bis 4 Thln. Graphit, denen man 1 Thl. feuerbeständigen Thon zumengt. Man ersetzt den Graphit in neuerer Zeit durch gepulverten Kohlenansatz aus den Gasretorten. Anstey liefert aus 2 Thln. Stourbridge-Thon und 1 Thl. jener Coaks, für Messing aus 9 Thln. Thon, 2 Thln. Tiegelscherben, 1 Thl. Coaks und 1 Thl. Pfeifenthon sehr haltbare glatte Tiegel. In Berlin hat man aus 8 Volumtheilen Stourbridge-Thon und Chamotte, 5 Thln. Coakspulver, 4 Thln. Graphit Tiegel hergestellt, welche 23 Schmelzungen von je 76 Pfund Gusseisen aushielten. Die Tiegel zum Schmelzen von Gussstahl verfertigt man aus gleichen Volumtheilen von Stourbridge und Stannigton-Thon mit  $\frac{1}{10}$  gestossener Tiegelscherben und  $\frac{1}{100}$  Volumen gepulverten Coaks, diese werden in gusseisernen Formen gepresst. Die Passauer Graphittiegel werden auf der Drehscheibe geformt, aber so dass man erst den Fuss bildet und durch allmähliges Aufsetzen von fusslangen festgeschlagenen Wulsten in horizontaler Richtung, die man nachher etwas aufzieht, die Höhe des Gefässes darstellt; halb trocken werden sie nachgepresst und mit scharfen Klingen nachgearbeitet<sup>3)</sup>. Die grossen Schmelztiegel für Zink werden nach Poncelet erzeugt, indem man Thonmassen fest in Cylinder einstampft, mit hydraulischen Pressen zusammendrückt und dann ausbohrt. Nach Cameron werden auch gute Tiegel durch Giessen der Thonschlempe in Gypsformen angefertigt.

V.

### Thorerde s. Thoriumoxyd.

**Thorerdesalze.** Die Thorerde ist eine schwache Base; das trockne Hydrat löst sich langsam, das feuchte leicht in Säuren; die geglühte Thorerde ist in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich; sie wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit saurem schwefelsaurem Kali löslich, nicht durch Glühen mit reinem oder kohlensaurem Alkali. Die durch Glühen von oxalsaurem Salz erhaltene Thorerde löst sich langsam in Salzsäure (Berlin). Die Thorerdesalze sind farblos, sie schmecken stark zusammenziehend; sie verlieren beim Glühen leicht die Säure wenn sie flüchtig ist. Die wässrige Lösung mancher Thorerdesalze wird beim Kochen zersetzt unter Abscheidung von unlöslichem basischem Salz. Aus den Lösungen der Thorerdesalze fallen die Alkalien Thorerdehydrat, unlöslich in überschüssigem Alkali; kohlensaure Alkalien fallen kohlensaure Thorerde im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte löslich. Schwefelammonium fällt Thorerdehydrat. Phos-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 119. — <sup>2)</sup> Polyt. Centralbl. 1862, S. 348. — <sup>3)</sup> Pérard und Berchmann, Génie ind. 1858, S. 22; Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 404.

phorsaures Natron fällt Thorerdephosphat in weissen Flocken. Oxalsäure und oxalsaure Salze fallen die Erde auch aus sauren Lösungen. Ferrocyankalium fällt sie auch weiss. Krystalle von schwefelsaurem Kali scheiden ein Doppelsalz ab, das in der Lösung von schwefelsaurem Kali nicht löslich ist, in reinem Wasser sich jedoch löst.

Zur quantitativen Bestimmung der Thorerde wird sie aus ihren Lösungen durch reines Ammoniak gefällt, oder man scheidet sie aus ihren Lösungen als schwefelsaure Kali-Thorerde ab, welche in einer kalten Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist, und damit ausgewaschen werden kann. Von Beryllerde und Thonerde lässt sich die Thorerde durch Kalilauge, von den Erdalkalien und den Alkalien durch Ammoniak trennen.

*Fe.*

Thorine syn. Thorerde.

**Thorit**, Wasserhaltendes Thorerdesilicat,  $3\text{ThO} \cdot \text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  nach Berzelius<sup>1)</sup> ein amorphes im Bruche muschligen Mineral von Löfvön unweit Brevig in Norwegen. Dasselbe ist schwarz, glasartig glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat graulichrothen Strich, ist spröde, hat das specif. Gewicht = 4,63 und wird mit dem Messer leicht geritzt. Es wird vor dem Löthrohre erhitzt braunroth, und ist für sich unschmelzbar, mit Borax giebt es ein durch Eisen gefärbtes Glas und zeigt bei Zusatz von Soda Manganreaction. In Salzsäure ist es löslich, wobei sich Chlor entwickelt und Kieselgallerte bildet, geglüht wird es nur wenig von der Säure angegriffen. Bergemann<sup>2)</sup>, welcher vom Thorit eine unvollständige Analyse gab, analysirte<sup>3)</sup> ein von A. Krantz Orangit genanntes Mineral, welches im Zirkonsyenit von Brevig vorkommt, und glaubte darin ein neues Metall Donarium (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 483) gefunden zu haben, doch zeigten die Untersuchungen von A. Damour<sup>4)</sup> und von N. J. Berlin<sup>5)</sup>, dass dasselbe ähnlich dem Thorit zusammengesetzt ist, in Folge dessen sie dasselbe mit Thorit identisch erklärten, wofür sich auch Th. Scheerer<sup>6)</sup> aussprach. Der Orangit ist gelblich-roth, gelb bis braun, giebt lichtorangegelbes Pulver, ist durchscheinend, in Splittern durchsichtig, hat die Härte = 4,5 und das specif. Gewicht = 5,2 bis 5,4 und findet sich für sich oder mit Thorit so innig verwachsen, dass man daraus deutlich die Identität ansehen kann, wonach der Orangit nur eine reinere Varietät bildet. In Betreff der Zusammensetzung liegt der Unterschied im Wasser, indem er ein Aequivalent weniger ergiebt, was vermuthlich in dem unreinen Zustande des Thorit liegt. Die Spaltungsflächen liessen das System nicht bestimmen, doch gab Bergemann<sup>7)</sup> quadratische Pyramiden an, wogegen Dauber<sup>8)</sup> einen Krystall als Pseudomorphose nach Orthoklas erkannte. Der Name Thorit wurde auch dem Xenotim gegeben.

*K.*

**Thorium.** Ein zu den Erdmetallen gehörendes bis jetzt nur in wenigen seltenen Mineralien aufgefundenes Element. Symbol Th.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XV, S. 63; Bd. XVI, S. 385. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 560. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. LXXXII, S. 561. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 555; Bd. LXXXVII, S. 610. — <sup>5)</sup> Ebendas. Bd. LXXXV, S. 556. — <sup>6)</sup> Berg- u. hüttenmänn. Ztg. Bd. XIX, S. 124. — <sup>7)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 558. — <sup>8)</sup> Ebendas. Bd. XCII, S. 250.



## 816 Thorium, Erkennung u. Bestimmung. — Thoriumchlorid.

Aequivalent 59,5 (oder 744). Wurde von Berzelius <sup>1)</sup> aus der von ihm entdeckten Thorerde isolirt. Zu seiner Darstellung brachte Berzelius wasserfreies Chlorthorium mit Kalium zusammen und erhitzte das Gemisch. Die Zersetzung geschieht unter schwacher Detonation, welche kaum bis zur Feuerentwicklung geht und deshalb mit Sicherheit in Glasgefässen vorgenommen werden kann. Das so dargestellte metallische Thorium ist ein graues Metallpulver, lässt sich leicht zusammendrücken, wird beim Reiben mit polirtem Agat eisengrau metallisch glänzend. Es wird weder von kaltem noch von warmem Wasser oxydirt und brennt gelinde erhitzt mit ungewöhnlichem Glanze. Die nach der Verbrennung zurückbleibende Thorerde ist schneeweiss, ohne die geringsten Zeichen einer erlittenen Schmelzung oder eines Zusammenhangs der Theile. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken sehr langsam auf das Thorium ein, Fluorwasserstoff greift es auch wenig an, aber Salzsäure löst es leicht besonders bei gelinder Erwärmung. Die Lösungen der kaustischen Alkalien wirken nicht auf Thorium. L.

**Thorium, Erkennung und Bestimmung.** Die Thorerde gehört zu den eigentlichen Erden, sie wird aus den Lösungen der Salze durch Kali und Ammoniak gefällt, unterscheidet sich von der Beryll- und Thonerde durch ihre Unlöslichkeit in überschüssigem Kali. Durch kohlensaure Alkalien auch kohlensaures Ammoniak wird sie gefällt vom Ueberschuss jedoch theilweise gelöst, unterscheidet sich auch hierdurch von der Beryllerde. Ammoniak fällt eine solche Lösung nicht, wie es bei der Zirkonerde der Fall ist. Von der Yttererde unterscheidet sie sich durch ihr Doppelsalz, welches sie mit schwefelsaurem Kali bildet, das in einer Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist. Die Thorerdesalzlösung wird durch Ferrocyankalium gefällt, (die Zirkonerde nicht). Von Ceroxydul unterscheidet sie sich dadurch, dass sie beim Brennen nicht die Farbe des Ceroxyds annimmt, und weder mit Borax noch mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr gefärbte Gläser giebt. Von der Titansäure wird sie durch das Verhalten vor dem Löthrohr leicht unterschieden, indem sie unveränderlich, unschmelzbar, in Borax sehr träge löslich ist, dass die stark gesättigte Perle beim Erkalten milchweiss wird. L.

Thoriumbromid wird erhalten durch Lösen von Thorerdehydrat in Bromwasserstoffsäure, trocknet beim Verdunsten zur gummiartigen Masse ein; giebt mit Bromkalium ein Doppelsalz. L.

Thoriumchlorid,  $\text{ThCl}_3$ , stellte Berzelius dar, indem er Thorerde mit Zucker innig mischte, das Gemenge in einem bedeckten Platintiegel verkohlte, darauf in einem Porcellanrohr in einem Strom trockenen Chlorglases glühte. Die Zersetzung geschieht langsam, das Chlorthorium ist nicht sehr flüchtig, es setzt sich an der Stelle wo das Rohr aufhört zu glühen in Gestalt eines weissen krystallinischen Rings ab. Durch erneute Sublimation erhält man es in glänzenden Krystallen. An der Luft zerfliesst es und löst sich in Wasser unter Erhitzung.

Das Thorerdehydrat löst sich leicht in Salzsäure, beim Verdunsten der Lösung bis zu einem gewissen Grad, besonders wenn sie einen

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XVI, S. 385.

Ueberschuss von Salzsäure enthält, in welcher das Chlorthorium weniger löslich ist als in Wasser, gesteht sie zu einer strahlig krystallinischen wasserhaltigen Krystallmasse. Dampft man sie in gelinder Wärme zur Trockne ein so erhält man eine zerfliessliche Salzmasse, die beim stärkeren Erhitzen Salzsäure abgibt. Das Thoriumchlorid löst sich in Alkohol.

Das Chlorthorium giebt mit Chlorkalium ein in Wasser sehr leicht lösliches fast zerfliessliches Doppelsalz, welches sich in einem Strom von Salzsäure glühen und entwässern lässt. Dieses Doppelsalz löst sich ebenfalls in Alkohol. Es giebt mit Kalium behandelt Thormetall.

Bei der Darstellung von Chlorthorium geht mit dem überschüssigen Chlorgas ein weisser Nebel fort, der sich in der Vorlage als weisses amorphes Pulver absetzt von Thoriumoxychlorid, aus dem Wasser Chlorthorium löst Thorerde zurücklassend. L.

Thoriumerze sind wie der Thorit und Orangit Verbindungen, welche Thorerde enthalten.

Thoriumfluorid, ein in Wasser und Flussäure unlösliches emailleweisses schweres Pulver, das beim Glühen nicht zersetzt und von Kalium nur unvollständig zerlegt wird, entsteht beim Uebergiessen von Thorerdehydrat mit Flussäure und Verdampfen der überschüssigen Säure. Giebt mit Fluorkalium ein unlösliches Doppelsalz. Es wird durch Kalium schwierig zersetzt. L.

Thoriumoxyd, Thorerde,  $\text{ThO}$ . Eine zu den Erden gehörende Base. Die Thorerde wurde von Berzelius<sup>1)</sup> in einem von Esmark auf der norwegischen Insel Löv-ön gefundenen Mineral entdeckt. Er gab ihr den Namen Thorerde (von dem nordischen Gotte Thor), weil derselbe bereits in der Literatur eingeführt war, indem die basisch-phosphorsaure Yttererde, früher für eine eigene Erde gehalten, diesen Namen hatte. Das Mineral aus welchem die Thorerde gewonnen wurde erhielt den Namen Thorit. Wöhler fand die Thorerde später im Pyrochlor, Karsten im Monazit, Bergemann in dem Orangit.

Um die Thorerde aus dem Thorit darzustellen, schliesst man das fein gepulverte Mineral mit Salzsäure auf, dampft die Lösung zur Entfernung der Kieselsäure zur Gallerte im Wasserbad ein, zieht den Rückstand mit angesäuertem Wasser aus, filtrirt von der Kieselsäure ab, fällt Blei und Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und scheidet die Thorerde, die noch Eisen, Mangan und Uran enthält, mit Ammoniak aus. Der feuchte gut ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und eingedampft; bei einer gewissen Concentration der Lösung scheidet sich wasserhaltige neutrale schwefelsaure Thorerde als voluminöser Niederschlag aus. Ist nur noch eine geringe Menge Flüssigkeit übrig, so wird diese abgegossen, das zurückbleibende Salz mit siedendem Wasser gewaschen, gepresst, getrocknet und ge- glüht; wobei reine Thorerde zurückbleibt.

Aus der von schwefelsaurem Salz abgegossenen Flüssigkeit und dem Waschwasser kann man die noch gelöste Thorerde mit Oxalsäure ausfällen nachdem man genau mit Ammoniak neutralisirt hat, und das

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. Bd. XVI, S. 385.

oxalsaure Salz durch Glühen zerlegen. Man kann auch die Säure mit kohlsaurem Kali abstumpfen und dann schwefelsaures Kali bis zur Sättigung zusetzen, wo ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thorerde mit schwefelsaurem Kali niederfällt, welches in schwefelsaurem Kali fast unlöslich ist. Aus diesem Doppelsalz wird die Thorerde mit Ammoniak ausgeschieden.

Die Thorerde ist weiss, besitzt das hohe specifische Gewicht 9,402. Nach dem Glühen ist sie unlöslich in Salz und Salpetersäure, wird nur wenn man Schwefelsäure darüber abdampft in ein lösliches schwefelsaures Salz verwandelt. Die nach dem Glühen des oxalsauren Salzes zurückbleibende Erde ist löslich in Salzsäure. Die geglühte Erde wird weder durch Schmelzen mit ätzenden noch mit kohlsauren Alkalien löslich in Säuren. *L.*

Thoriumoxydhydrat fällt beim Zusammenbringen der Thorerdesalze mit ätzenden Alkalien oder Ammoniak als gelatinöse Masse, die leicht zusammensinkt, zu Boden. Während des Trocknens zieht es leicht Kohlensäure aus der Luft an, lässt man es an der Luft eintrocknen so backt es zu harten glasigen Klumpen zusammen; unter der Luftpumpe trocknet es zu einem weissen Pulver ein; beim gelinden Glühen geht sein Wasser weg. *L.*

Thoriumoxydsalze s. Thorerdesalze.

Thoriumphosphoret. Wird Thorium in Phosphordampf erhitzt, so verbinden sich beide unter Feuererscheinung. Das Phosphor-thorium ist grau, metallisch glänzend, wird nicht von Wasser angegriffen und verbrennt beim Erhitzen zu phosphorsaurem Salz. *L.*

Thoriumsulfuret. Erhitzt man Thorium mit Schwefel, so entzündet sich das Thorium im Schwefelgase und verbrennt fast mit demselben Glanze wie in der Luft. Das Product Schwefelthorium ist ein gelbes Pulver, welches durch Zusammendrücken metallisch glänzend wird. Säuren greifen es wenig an, Königswasser oxydirt es in der Wärme zu schwefelsaurer Thorerde. *L.*

Thränen. Das Secret der Thränendrüsen, eine nahezu klare alkalisch reagirende Flüssigkeit, enthält neben Schleim die gewöhnlichen Bestandtheile seröser Transsudate nämlich Wasser, Albumin, Fett, Extractivstoffe und die anorganischen Salze des Blutes. Eine von Lerch ausgeführte quantitative Analyse der Thränen ergab folgende Zahlen in 1000 Thln.: Wasser 982,0, feste Stoffe 18,0, Albumin 5,0, anorganische Salze 13,2, worunter nicht weniger als 13,0 Chlornatrium. *G.-B.*

Thränensteine nennt man diejenigen Concretionen, welche sich zuweilen in der Thränendrüse, dem Thränengang und Thränensack, oder auch wohl im Auge bilden. Ihre Entstehungsweise ist der der übrigen Concretionen vollkommen analog. Sie bestehen hauptsächlich aus Kalksalzen, namentlich aus phosphorsaurem und kohlsaurem Kalk, doch kommt bei den Concretionen des Thränensacks gewöhnlich noch die fettige Materie des Meibom'schen Drüsensecretes hinzu. In 100 Thln. eines Thränensteins, der sich im Auge eines blinden Mannes gebildet hatte, fand Wurzer: phosphorsauren Kalk 47,3, kohlsauren Kalk 8,4, kohlsaure Magnesia 1,1, Eisenoxyd 0,9,



Chlornatrium mit löslicher thierischer Substanz 5,9, Schleim 20,3, Fett 11,9 und Wasser 3,0. Ein von Bouchardat analysirter Thränenstein, der aus dem Thränensack und Thränengang stammte und 4 Centigramm wog, enthielt dagegen nur 9 Proc. phosphorsauren aber 48 Proc. kohlen-sauren Kalk, ausserdem 18 Proc. Schleim und 25 Proc. einer eiweissartigen Materie. Einen Stein aus dem Thränen canal einer Frau, die seit 6 Jahren an einer Thränenfistel gelitten hatte, untersuchte Landerer. Derselbe hatte die Form und Grösse einer grossen Linse, war sehr porös und besass im Innern einen Kern, der um Vieles härter war, als die äusseren Schichten, welche ein krystallinisches Gefüge zeigten. Die  $2\frac{3}{4}$  Gran wiegende Concretion bestand aus  $\frac{1}{2}$  Gran extractiven theils in Wasser theils in Alkohol löslichen Stoffen,  $\frac{3}{4}$  Gran kohlen-saurem Kalk, 1 Gran phosphorsaurem Kalk und  $\frac{1}{2}$  Gran phosphorsaurer Magnesia. Ein anderer von Landerer untersuchter Thränenstein, der  $3\frac{1}{4}$  Gran wog, sehr höckerig und grünlichgelb gefärbt war, zeigte eine ähnliche Zusammensetzung, nur war auch etwas Chlornatrium zugegen. Zu ähnlichen Resultaten kamen Fourcroy und Vauquelin.

G.-B.

Thran nennt man das in den Handel kommende Fett von Fischen, Walen und Seehunden, welches durch Auskochen der Organe dieser Thiere, namentlich der Leber, zum Theil wohl auch durch freiwilliges Ausfliessen an der Sonne und durch Auspressen gewonnen wird. Der Fischthran, wie er im Handel vorkommt, ist nach Chevreul flüssig, gelbbraun, von unangenehmen Fischgeruch. Durch Abkühlung setzt er ein festes Fett ab, welches sich beim Kochen mit Alkohol dunkler färbt, indem dieses Lösungsmittel flüssiges Fett auszieht. Beim Erkalten giebt die Auflösung zuerst weisse glänzende, dann gelbliche Krystalle, und zuletzt bleibt eine braune dicke Flüssigkeit. Das flüssige Fett wird von Alkohol nicht verändert. 100 Thle. kochender wasserfreier Alkohol lösen 122 Thle. flüssiges Fett auf, welche Auflösung bei  $+63^{\circ}$  C. unklar zu werden anfängt. Das feste ebensowohl als das flüssige Fett werden durch Alkalien leicht verseift. In dem Fett des *Delphinus phocena* und *D. globiceps* (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 387), fand Chevreul neben Palmitin das Fett und Olein einer von ihm für eigenthümlich gehaltenen flüchtigen Fettsäure die Delphinsäure oder Phocensäure, die später für Valeriansäure (s. d. Art.) erkannt ward.

Das flüssige Fett der Leber des Kabeljau *Gadus morhua*, so wie anderer Gadusarten, welches aus Norwegen in mehreren Sorten in den Handel kommt, ist der sogenannte Leberthran: *Oleum jecoris aselli* (s. d. Art. Bd. IV, S. 785). Nach den Untersuchungen von Wiggers<sup>1)</sup> unterscheidet sich dieser letztere von dem Thrane des Rochens (*Raja batis*), welchen derselbe in Cuxhaven aus frisch geschlachteten Thieren selbst bereitete, durch nachstehende Charaktere. Die Farbe des Rochenthrans ist mehr goldgelb, heller wie jene des Gadusthrans, der letztere riecht nur schwach nach Sardellen, der Rochenthran dagegen stark. Concentrirte Schwefelsäure färbt beide Sorten roth. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. ist ohne Einwirkung, Säure von 1,4 specif. Gew. sinkt so-

<sup>1)</sup> Buchner's, N. Repert. Bd. II, Hft. 12. Frühere Unters. über den Thran von *Raja batis* u. *clavata*: Girardin u. Preisser, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 399; Repert. f. d. Ph. Bd. LXXVIII, S. 107. — Goble, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 374. — Wiggers, Buchner's N. Repert. Bd. II, Hft. 11.

gleich unter und färbt den Thran violett, später roth. Rührt man die Säure mit einem Glasstabe stark durch, so erscheint jeder Thran röthlich, aber nach weiterem Stehen zeigen die beiden Sorten bestimmte Verschiedenheiten. Gadusthran klärt sich langsam wieder und nimmt eine rein goldgelbe Farbe an, indess sammelt sich zwischen der unten abgeschiedenen Säure und dem sich klärenden Thran eine geringe gelbrothe Oelschichte; die Rochenthrene theilen sich nicht in solche Schichten und zeigen nur eine schön rothe Farbe. Auch Chlorgas giebt die bestimmtesten Kennzeichen. Nach etwa 10 Minuten langem Einleiten des Gases ist der Gadusthran auffallend dunkler, fast schwärzlich braun. Der Rochenthran dagegen färbt sich nur wenig bräunlich, und solcher, der ohne Gallenbeimischung ist, bleibt hell goldgelb. *G.-B.*

Thraulit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  nach F. v. Kobell<sup>1)</sup>, von Bodenmais in Bayern gleicht im Allgemeinen dem Hisingerit und wird von anderen für eine Varietät desselben gehalten. *K.*

Thridacium, *Thridace* (von  $\theta\rho\acute{\iota}\delta\alpha\varsigma$ , *Lactuca*, Lattich), nennt man den eingetrockneten Milchsafte von *Lactuca sativa*, einer bekannten Culturpflanze, die zu den Compositen gehört. Er wird hauptsächlich in Frankreich bereitet. Zur Zeit der Blüthe macht man Querschnitte in den oberen Theil des Stängels, worauf sogleich ein milchiger Saft hervordringt, der sich alsbald verdickt und bräunt. Man sammelt denselben und lässt ihn durch freiwilliges Verdunsten erhärten. Die Operation kann wiederholt werden, bis die Pflanze Samen besitzt. Das Thridacium wird auf diese Weise nur in geringer Quantität gewonnen. (Schick erhielt aus einer Staude 17 Gran.) Man hat daher noch andere Gewinnungsmethoden in Anwendung gebracht, um ein grösseres Quantum zu erzielen, das dann freilich auch minder rein ist. Nach Probart schneidet man die Pflanze zur Blüthezeit über der Wurzel ab, entfernt Blätter und Blüthen, spaltet den Stängel und extrahirt ihn mit kochendem Wasser, nachdem das saftige Zellgewebe herausgenommen worden. Das Decoct wird abgedampft. Caventou presst die ganze Pflanze aus und dampft den Saft zum Extract ein. Malenfant<sup>2)</sup> presst die zerquetschten Corticaltheile des Stängels aus und erhitzt den Saft sofort zum Sieden. Das sich hierbei bildende Coagulum von Eiweiss, Chlorophyll, Cautschuk u. s. w. wird entfernt und die von Lactucasäure (s. d. Art. Bd. IV, S. 761) sauer reagirende Flüssigkeit durch Destillation im Wasserbade auf ein Drittel eingeeengt, durch Sedimentiren geklärt, filtrirt und endlich im Wasserbade zum Extract abgedampft.

Das auf die erstgenannte Weise durch Einschnitte gewonnene Thridacium bildet eine dem Opium ähnliche stark riechende bitter schmeckende graubraune oder braungelbe an feuchter Luft erweichende Masse, die sich in Wasser mit braungelber Farbe zu einer sauer reagirenden filtrirbaren Flüssigkeit auflöst. Gerbstoff bewirkt in der Lösung einen starken Niederschlag, Ammoniak schlägt phosphorsauren Kalk nieder; salpetersaurer Baryt, salpetersaures Silber, oxalsaures Ammoniak und Alkohol bewirken eine Trübung. Es soll beruhigende Wirkung haben, man ist aber über den wirksamen Bestandtheil

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 467; Schweigg. Journ. Bd. LXII, S. 198.

<sup>2)</sup> Journ. de chim. et de pharm. T. XXXVIII, p. 96.

noch ganz im Unklaren. Schrader fand zwei Harze, eine in Wasser und Alkohol lösliche Eisensalze grün färbende Substanz, einen in Wasser löslichen in Alkohol unlöslichen Körper, Eiweiss. Peschier giebt ein unkristallisirbares Alkaloid an. Pagenstecher erhielt aus *Lactuca sativa* zur Zeit der Samenbildung eine krystallinische sehr bittere Substanz, nach Köhnke soll neben Schwefelsäure Phosphorsäure und Chlor auch Citronensäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure im Thridacium enthalten sein.

Das nach Malenfant dargestellte Thridacium bildet eine fast goldgelbe bittere Masse, die einen starken virösen Geruch hat und sich in Wasser völlig klar lösen lässt.

Einige Schriftsteller nennen auch das aus *Lactuca virosa* und anderen Latticharten auf ähnliche Art gewonnene Product Thridacium, während dasselbe für gewöhnlich unter dem Namen Lactucarium geht. Man vergl. die Artikel Lactucarium, Lactucin, Lactucon, Lactucasäure (Bd. IV, S. 760 bis 763). Wp.

Thrombolith, Trombolith, nach Plattner<sup>1)</sup> 41,0 Phosphorsäure, 39,2 Kupferoxyd, 16,8 Wasser enthaltend, von A. Breithaupt<sup>2)</sup> als Species aufgestellt, findet sich bei Rezbanya in Ungarn, ist unkristallinisch, derb, hat muschligen Bruch, ist dunkellauchgrün, ins Smaragdgrüne ziehend, durch Anlaufen schwärzlichgrün, hat fast smaragdgrünen Strich, ist glänzend, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, ziemlich spröde, hat die Härte = 3,0 bis 4,0, das specif. Gewicht = 3,381 bis 3,401. Im Kolben giebt er viel Wasser und wird schwarz, vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht zur schwarzen Kugel, breitet sich aus und zeigt dann Kupferkörner. K.

Thsing-hoa-liao. Ein Kobalt haltendes Thonerdesilicat der Chinesen, welches sie in der Porcellanfabrikation verwenden (Salvétat).

Thsing-hoa-liao. Ein Kobalt-Manganerz zur Darstellung von blauer Farbe auf Porcellan<sup>3)</sup>.

Thuja, Lebensbaum. Die Zweige von *Thuja occidentalis*, dem in Nord-Amerika einheimischen Lebensbaum, enthalten ein ätherisches Oel Thujaöl, Wachs, Harz, verschiedene Säuren, darunter wahrscheinlich etwas Citronensäure, einen Bitterstoff, Zucker und zwei eigenthümliche gelbe Farbstoffe Thujin und Thujigenin (s. d. Art.) (Kawalier<sup>4)</sup>).

Werden die grünen Zweige von *Th. occidentalis* mit starkem Weingeist ausgekocht, so scheidet sich beim Erkalten eine wachsartige Substanz in gelben Flocken ab, durch Reinigen wird sie weiss erhalten; ihre empirische Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8 H_8 O$ ; dieser Körper ist aber ein Gemenge von einem leichter löslichen und einem schwerer löslichen Theil; beim Verseifen mit Natron-Kalk bildet das Wachs verschiedene noch nicht vollständig untersuchte Säuren.

Wird der weingeistige Auszug der Zweige, welcher auch ätheri-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 321. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. XV, S. 321. —

<sup>3)</sup> Ebelmen, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXV, p. 320. — <sup>4)</sup> Wien. akad. Ber. Bd. XIII, S. 514; Bd. XXIX, S. 10; Pharm. Centralbl. 1854, S. 882; Chem. Centralbl. 1858, S. 449; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 16; Bd. LXXIV, S. 8 u. 19.



sches Oel enthält, mit Wasser versetzt abdestillirt, so bleibt eine grüne Harzmasse, welche denselben Bestandtheil wie die Nadeln von *Pinus sylvestris*, der als chinovige Säure bezeichnet ist, enthalten sollen. Die von dem Harz sich abscheidende wässrige Flüssigkeit giebt auf Zusatz von neutralem essigsauren Blei einen gelben Niederschlag, in welchem ein eigenthümlicher Körper Thujin neben der auch in den Nadeln von *Pinus sylvestris* (s. unter Tanne S. 482) enthaltenen und als Pinitannsäure bezeichneten Gerbsäure vorhanden sein soll. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit basisch-essigsaurem Blei einen Niederschlag, der wahrscheinlich etwas Citronsäure neben einer amorphen Gerbsäure und Thujigenin enthält. Die von diesem Niederschlag abgeschiedene Flüssigkeit enthält Zucker und einen Bitterstoff, der mit dem Pinipikrin von *Pinus sylvestris* (s. S. 482) identisch sein soll.

Werden die Zweige nach dem Auskochen mit Weingeist mit wenig alkalihaltendem Wasser ausgezogen, so scheidet sich auf Zusatz von Säure eine gallertartige Substanz ab, die nach dem Trocknen die Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}O_{24}$  hat.

Die Blätter der Thuja sollen arzneilich sehr wirksam sein; die *Tinctura Thujae* ist gegen Rheumatismen, Gicht, Wechselfieber, Krebs, besonders gegen Condylomen empfohlen. Fe.

**Thujaöl.** Das durch Destillation der Zweige von *Thuja occidentalis* mit Wasser erhaltene ätherische Oel. Es ist von Schweizer<sup>1)</sup> untersucht und nach ihm ein Gemenge von mehreren Oelen, enthält in 100 Thln. 77,7 Kohlenstoff auf 10,9 Wasserstoff und 11,4 Sauerstoff. Das Oel ist im frischen Zustande farblos, färbt sich an der Luft bald gelb, es hat den Geruch der Thuja, ist leichter als Wasser, ist darin nur wenig löslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der fractionirten Destillation geht der grösste Theil zwischen 190° und 197° C. über, der Siedpunkt steigt bald auf 206° C. und zuletzt bleibt ein rothbrauner Rückstand.

Kalium oxydirt sich im Thujaöl ohne Entwicklung von Wasserstoff, es bildet sich eine harzartige Masse. Durch Kalihydrat wird das Oel schwarz gefärbt, es bildet sich eine Verbindung von Kali mit Harz, und bei der Destillation des obenauf schwimmenden Oels geht ein flüchtiges Oel über, welches nach wiederholter Behandlung mit Kali 78,9 Kohlenstoff auf 10,9 Wasserstoff enthielt; die Kalilauge enthält eine geringe Menge eines Oels, welches nach Schweizer identisch ist mit Carvacrol.

Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wird das Thujaöl nicht wesentlich verändert, durch Schwefelsäure wird es so gleich verharzt.

Thujaöl löst Jod in ziemlich bedeutender Menge auf, wird die Masse erhitzt, so destillirt zuerst ein flüchtiges dünnflüssiges Oel, dann kommt ein dickes dunkelgefärbtes Oel, wobei eine schwarze Masse zurückbleibt.

Wird das flüchtige Oel wiederholt über Jod und dann über Kalk zuletzt über Kalium destillirt, so erhält man Thujon oder Thujen

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 376; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 398.

einen leichten Kohlenwasserstoff ein Camphen  $C_{20}H_{16}$ , das dem Terpentinsel ähnlich riecht und zwischen  $165^{\circ}$  und  $175^{\circ}$  C. siedet.

Wird das dickliche Oel mit Kalilauge behandelt, so löst sich der grössere Theil desselben auf, nach Schweizer Carvacrol; der kleinere Theil ist in der Kalilauge unlöslich, mehrmals über Kalk destillirt zeigt dieses Oel die Eigenschaften des aus Camphor mit Jod erhaltenen Colophens von Claus (s. unter Camphor 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 703).

Der bei Einwirkung von Jod auf Thujaöl erhaltene nicht flüchtige Rückstand ist ein Gemenge eines in Weingeist schwierig, in Aether leicht löslichen rothbraunen Harzes, und eines schwarzen unlöslichen kohlenähnlichen Körpers.

Fe.

Thujen, syn. Thujon.

Thujetin und Thujetinsäure s. unter Thujin.

Thujigenin nennt Kawalier <sup>1)</sup> einen in den Blättern von *Thuja occidentalis* enthaltenen Körper,  $C_{28}H_{12}O_{14}$ ; dieser Körper steht also seiner Zusammensetzung nach in naher Beziehung zum Thujetin ( $C_{28}H_{14}O_{16}$ ) und zur Thujetinsäure ( $C_{28}H_{11}O_{13}$ ), indem er sich von denselben nur durch den Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss wie sie Wasser bilden unterscheidet; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass das Thujigenin auch durch Spaltung von Thujin entstanden sei. Es ist in dem weingeistigen Auszuge der Zweige von *Th. occidentalis* enthalten, und bleibt in der Flüssigkeit aus welcher das Thujin durch Bleizucker gefällt war (s. unter Thujin S. 824). Wird die von dem Thujin und Pinitannsäure enthaltenden Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, so scheidet sich mit gerbsaurem Blei Thujigenin ab; der Niederschlag wird ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Masse wird dann zum Sieden erhitzt und filtrirt, und nach Einleiten von Kohlensäure zum Vertreiben des Schwefelwasserstoffs im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, wo sich Thujigenin in Flocken ausscheidet; es sind mikroskopische Nadeln, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen; sie färben sich durch Ammoniak bläulich grün.

Das Thujigenin wird beim Kochen mit Chloracetyl roth, bei fortgesetzter Einwirkung bildet sich Acetyl-Thujigenin,  $C_{28}H_{11}(C_4H_3O_2)O_{14}$ , als ein harzartiger durch Wasser fällbarer Körper.

Eine vollständigere Untersuchung des Thujigenins fehlt; es ist daher noch nachzuweisen, ob es sich auch künstlich darstellen lässt und in wie weit es vom Thujetin verschieden ist.

Fe.

Thujin. Ein in der *Thuja occidentalis* enthaltenes krystallisirbares Glucosid, von Kawalier <sup>2)</sup> dargestellt und untersucht. Formel:  $C_{40}H_{22}O_{24}$ . Der mit Weingeist erhaltene Auszug der Zweige von *Th. occidentalis* wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser versetzt und abdestillirt; nach dem Abscheiden des Harzes wird die wässrige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt worauf sie sich klar filtriren lässt, indem der entstandene Niederschlag die trübenden Theile mit niederreisst; die klare braune Flüssigkeit wird dann

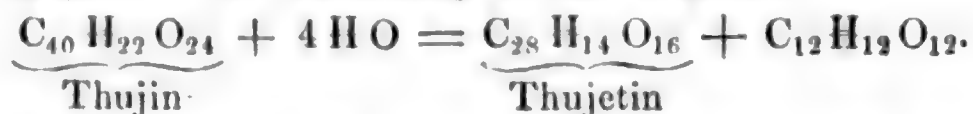
<sup>1)</sup> Literatur s. unter Thujin.

<sup>2)</sup> Bericht d. Wien. Akad. Bd. XXIX, S. 10; Chem. Centralbl. 1858, S. 449; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 8; Jahresber. von Kopp 1858, S. 512.

mit neutralem essigsauren Blei ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird nun mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, und nach Austreiben des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure im Vacuum verdampft, wo Thujin krystallisirt, während Pinitannsäure in der Mutterlauge bleibt. Das Thujin wird dann in siedendem Wasser unter Zusatz von Weingeist gelöst und durch Verdampfen im Vacuum wieder krystallisirt; man wiederholt das Umkrystallisiren in dieser Weise, so lange die Lösung des Thujins in Branntwein sich auf Zusatz von Ammoniak noch grün färbt. Das reine Thujin bildet citrongelbe glänzende mikroskopische Krystalle.

Die Lösung von Thujin wird durch Kali oder Ammoniak gelb gefärbt, an der Luft wird die alkalische Flüssigkeit bald braunroth; Barytwasser giebt zuerst eine Trübung dann einen grünen Niederschlag, der sich leicht in Wasser löst; beim Kochen wird die Flüssigkeit sogleich braunroth, wobei sich neben Zucker zuerst wohl Thujetin bildet, das aber schnell in Thujetinsäure (s. unten) übergeht. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; Zinnchlorid färbt die Lösung intensiv gelb; Bleizucker und Bleiessig geben gelbe Niederschläge; salpetersaures Silber, Kupfervitriol und Platinchlorid bringen keine Veränderung hervor.

Salzsäure oder Schwefelsäure färbt die Lösung von Thujin etwas dunkler gelb; wird die weingeistige Lösung nach dem Erwärmen im Wasserbade mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, so wird sie vorübergehend grün, wird aber sogleich wieder gelb; bei fortgesetztem Erwärmen scheidet sich, sobald aller Weingeist verdunstet ist, gelbes Thujetin ab, während in der Flüssigkeit Zucker zurückbleibt, der nach dem Erkalten zerrieben ein weisses Pulver von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_{12}$  giebt. Die Zersetzung ist hier folgende:



Das Thujetin ist bei 100° C. getrocknet =  $C_{28}H_{14}O_{16}$ , es ist gelb, in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung von Thujetin wird auf Zusatz von Ammoniak blaugrün, von Kali grün; an der Luft färbt sich die alkalische Flüssigkeit gelb oder rothbraun, worauf Säuren einen rothen Körper fällen. Barytwasser bringt in Thujetinlösung einen grünen beim Kochen sich rothbraun färbenden Niederschlag hervor; Bleizucker und Bleiessig geben rothe Niederschläge; Eisenchlorid färbt die Lösung dunkel dintenartig, beim Stehen setzt sich ein dunkler Niederschlag ab; salpetersaures Silber färbt die Lösung schwarzgrau (später bildet sich ein Niederschlag), durch Platinchlorid wird sie nach kurzer Zeit gelbbraun. Verdünnte Säuren verändern das Thujetin auch beim Erwärmen nicht.

Wird Thujetin mit Barytwasser einige Zeit gekocht, die Flüssigkeit dann mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt und heiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten Thujetinsäure  $C_{28}H_{11}O_{13}$  in gelben Flocken, die aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehen, ab. Die Thujetinsäure hat sich aus dem Thujetin unter Abscheidung der Elemente des Wassers gebildet. Diese Säure bildet sich auch neben krystallisirbarem Zucker, wenn man Thujin mit Barytwasser in einer Atmosphäre von Wasserstoff einige Stunden kocht, bis bei fortgesetztem



Kochen sich ein rothgelber Niederschlag gebildet hat; man leitet dann Kohlensäure in die Flüssigkeit, filtrirt, und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Essigsäure, um den Baryt zu lösen, wo Thujetinsäure zurückbleibt. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser kann sie gereinigt werden. Fe.

**Thujon.** Ein flüchtiger aus Thujaöl und Jod erhaltener Kohlenwasserstoff (s. unter Thujaöl, S. 822).

**Thulit**, nach C. Gmelin's<sup>1)</sup> Analyse des von Souland in Tellemarken in Norwegen, und nach Berlin's<sup>2)</sup> Analyse des von der Eisengrube Klodeberg bei Arendal in Norwegen im Wesentlichen der Formel des Epidot entsprechend, mit geringem Eisen- und Mangangehalt, krystallinisch, derb mit stenglicher und körniger Absonderung, rosen- bis pfirsichblüthroth, durchscheinend, glasartig glänzend, auf den in einer Richtung sehr vollkommenen Spaltungsflächen perlmutterartig, mit der Härte = 6 und dem specif. Gewicht = 3,12, ist wahrscheinlich nur eine Varietät des Epidot, wofür auch das Verhalten vor dem Löthrohre spricht, indem er schäumt und zu einer weissen blasigen Masse anschwillt, welche an den Kanten zum Glase schmilzt. Descloizeaux<sup>3)</sup> dagegen fand, dass die optischen Eigenschaften des Thulit mit denen des Zoisit übereinstimmen. K.

**Thumerstein**, syn. Axinit.

**Thumit**, syn. Axinit.

**Thuringit**, **Owenit**,  $2(\text{FeO} \cdot \text{HO}) + (\text{Al} \cdot \text{Fe})_2 \text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ , nach den Analysen des von Reichmannsdorf bei Saalfeld in Thüringen von C. Rammelsberg<sup>4)</sup> und J. L. Smith<sup>5)</sup>, des von Schmiedefeld bei Saalfeld von P. Keyser<sup>6)</sup>, des vom Potomacfluss in Nordamerika nach P. Keyser<sup>7)</sup> und J. L. Smith<sup>8)</sup>, und des von Hot-Springs in Arkansas nach demselben. Das Mineral bildet kleinschuppige Aggregate, die Schuppen sind in einer Richtung deutlich spaltbar, olivengrün, perlmutterartig glänzend; die Härte ist = 2,5, das specif. Gewicht = 3,18 bis 3,20. Vor dem Löthrohre schmilzt der Thuringit ziemlich leicht zu einem schwarzen magnetischen Glase, im Glaskolben erhitzt giebt er Wasser, und in Salzsäure ist er auflöslich Kieselgallerte abscheidend. K.

**Thymeid** s. unter Thymoöl S. 827 u. 828.

**Thymen.** Ein zu den Camphenen gehörender Kohlenwasserstoff:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ . Bestandtheil des Thymianöls, von Lallemant rein abgeschieden; es ist in dem flüchtigen Theil des Thymianöls, welches zwischen 160° und 185° C. überdestillirt, enthalten; durch Schütteln mit Kalilauge und wiederholte Destillation über Kalihydrat wird das Thymen gereinigt; meistens enthält es noch etwas Cymen (s. unter Thymianöl), das durch Fractionirung getrennt wird. Das Thymen ist ein

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 539. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. LXXVIII, S. 414. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. LII, p. 789. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXVIII, S. 515 und Rammelsb. Handb. d. Mineralchem. S. 851. — <sup>5)</sup> Sillim. Americ. Journ. Vol. XVIII, p. 376. — <sup>6)</sup> Ebendas. Vol. XVIII, p. 411. — <sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 376. — <sup>8)</sup> Sillim. Americ. Journ. Vol. XVIII, p. 376.

farbloses dünnflüssiges Liquidum von mildem Thymiangeruch, sein specif. Gewicht ist 0,868 bei 20° C., es siedet bei 160° bis 165° C., das specif. Gewicht des Dampfes ist gleich dem des Terpentinsöls. Das Thymen lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab um — 35° bei einer Säule von 100 Millimeter Länge.

Das Thymen absorbiert Chlorwasserstoffgas unter schwacher Wärmeentwicklung; es bildet sich eine Verbindung  $C_{20}H_{16} \cdot HCl$ , die selbst bei — 20° C. flüssig bleibt.

Mit etwas concentrirter Schwefelsäure erhitzt Thymen sich stark, bei der Destillation des Gemenges treten ähnliche Producte auf wie bei gleicher Behandlung des Terpentinsöls. Fe.

### Thymian s. Thymus.

**Thymianöl.** Das durch Destillation des Krautes von *Thymus vulgaris* L., mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist im frischen Zustande wohl farblos oder gelblich, dünnflüssig; das gewöhnlich im Handel befindliche Oel ist aber rothbraun oder bräunlichroth, es wird durch Alter dicker und dunkler. Es riecht angenehm und durchdringend nach Thymian und schmeckt gewürzhaft camphorartig; sein specif. Gewicht liegt zwischen 0,87 bis 0,90; es löst sich wenig in Wasser und etwa in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, leicht in Aether. Jod zeigt nur schwache Reaction auf Thymianöl; weingeistige Kalilauge löst es auf. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, eine Säule von 100 Millimeter Länge etwa um — 8 bis 9°.

Das Thymianöl ist ein Gemenge mehrerer Oele von verschiedener Flüchtigkeit; beim Stehen scheidet sich oft Stearopten Thymol aus (s. d. Art.); beim Erhitzen fängt das Oel bei 150° bis 160° C. an zu sieden; bei der fractionnirten Destillation geht ein grosser Theil des Oels zwischen 160° und 180° namentlich zwischen 175° und 180° C. über; ein anderer Theil geht bei einer viel höheren Temperatur zwischen 225° und 235° C. über. Leonard Doveri<sup>1)</sup>, der diese verschiedenen Destillate untersuchte, glaubt, dass das bei 175° bis 180° C. destillirende Oel die Zusammensetzung  $C_{34}H_{26}O$  habe; Chlorwasserstoffgas wird von diesem flüchtigen Oel reichlich absorbiert. Die leicht bewegliche Flüssigkeit von camphorartigem Geruch erstarrt etwas unter 0°, schmilzt aber leicht wieder bei etwa 0° C. Phosphorsäureanhydrid ist ohne bemerkbare Einwirkung auf dieses Oel.

Der bei 230° C. siedende Theil des Thymianöls ist nach Doveri =  $C_{20}H_{15}O_2$ ; bei wiederholter Destillation über wasserfreie Phosphorsäure bilden sich daraus zwei bei 175° bis 180° C. siedende Oele,  $C_{20}H_{14}O$  und  $C_{20}H_{13}$ , beide entstanden aus  $C_{20}H_{15}O_2$  durch Entziehung der Elemente des Wassers.

Nach Lallemand enthält der flüchtigere Theil des Thymianöls, welcher nach wiederholter Behandlung mit Kalilauge und Rectification über Kalihydrat übergeht, Thymen, welches bei 160° bis 165° C., und Cymen, welches bei 170° bis 180° C. übergeht. Dieser letztere Theil des Oels lässt sich von Thymen auch durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Reinigen des hierbei nicht gelösten Oels durch Waschen mit Wasser und Rectificiren trennen; der so erhaltene

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et phys. [8.] T. XX. p. 174; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 374.

reine Kohlenwasserstoff,  $C_{20}H_{14}$ , scheint durchaus identisch mit Cymen zu sein (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 325).

Bei der weiteren Erhitzung des Thymianöls geht dann zwischen  $185^{\circ}$  und  $225^{\circ}C.$  ein Gemenge von Thyment (und Cymen) mit etwa  $\frac{1}{3}$  Thymol über, während bei  $225^{\circ}$  bis  $235^{\circ}C.$  erst reines Thymol destillirt; von den Kohlenwasserstoffen lässt sich das Thymol durch wässrige Kalilauge, worin es sich löst, trennen (s. Thymol S. 830).

Das Thymianöl ist also ein Gemenge von wenigstens zwei Kohlenwasserstoffen,  $C_{20}H_{16}$  Thyment und  $C_{20}H_{14}$  Cymol und von einem sauerstoffhaltenden Stearopten dem Thymol  $C_{20}H_{14}O_2$  (welches etwa die Hälfte des Thymianöls ausmachen soll), und auch wohl noch anderen Oxydationsproducten der Kohlenwasserstoffe.

Nach den Angaben welche Zeller zusammenstellt giebt 1 Pfd. frisches Thymiankraut zwischen 20 und 90 Gran Oel; trockenes Kraut giebt verhältnissmässig weniger Oel; dass der Standort auf die Ausbeute an Oel Einfluss hat, ist nicht zu bezweifeln; so giebt das Kraut in südlichen Ländern wohl etwas mehr Oel als in nördlichen Gegenden; namentlich soll wild wachsendes Kraut weniger Oel enthalten als angebautes Kraut.

Fe.

Thymianölcamphor syn. Thymol (s. S. 829).

Thymin nannte Gorup-Besanez eine krystallisirbare, schwach basische Substanz der Thymusdrüse des Kalbes, welche er später als identisch mit Leucin erkannte.

Thyminschwefelsäure syn. Sulfothyminsäure s. unter Thymol, Abkömmlinge S. 834.

Thymoöl. Ein Product der Oxydation von Thymol. Von Lallemand entdeckt und untersucht. Formel:  $C_{24}H_{16}O_4$ . Das Thymoöl wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von Thymol in überschüssiger Schwefelsäure, nachdem man sie mit 5 bis 6 Volumen Wasser verdünnt und in einem Destillationsapparat gebracht hat, allmählig Braunstein oder saures chromsaures Kali setzt; es zeigt sich eine starke Wärmeentwicklung, und bei der Destillation geht mit dem Wasser Ameisensäure und ein gelbes Oel über, das bald erstarrt; diese Substanz ist das Thymoöl, es wird durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt.

Das Thymoöl bildet röthlichgelbe vierseitige glänzende Krystallblättchen, es riecht aromatisch dabei an Jod und zugleich an Kamillen erinnernd, es ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, löst sich auch schwer in Alkohol, aber leicht in Aether. Es schmilzt bei  $48^{\circ}C.$ , bei  $100^{\circ}C.$  stösst es reichlich Dampf aus, es sublimirt bei stärkerem Erhitzen, gegen  $235^{\circ}C.$  siedet es, wird aber dabei zum Theil zersetzt, und es bleibt nun ein dunkelrother öliger Rückstand in der Retorte, der beim Erkalten zu einer violetten metallglänzenden Masse erstarrt.

Das Thymoöl verändert sich leicht am Lichte; setzt man es in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Tage dem Sonnenlicht aus, so wird es ganz schwarz, und ist jetzt ein Gemenge verschiedener Stoffe; Alkohol entzieht demselben neben anderen Stoffen Thymoölol und Thymeid (s. S. 828), und hinterlässt eine geringe Menge eines gelblichen Pulvers



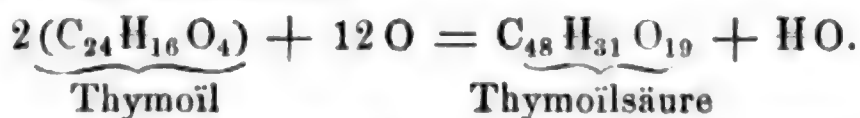
$C_{24}H_{16}O_6$  Oxythymoöl; dieser Körper ist unlöslich in Wasser und Alkohol und wenig löslich in Aether; er schmilzt ohne Zersetzung bei  $190^{\circ}C$ ., ist unlöslich in Alkalien, und verhält sich überhaupt sehr indifferent.

Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen das Thymoöl in der Kälte, Wasser scheidet es unverändert ab. Bei längerer Einwirkung der Säuren oder beim Erhitzen damit tritt Zersetzung ein, deren Producte nicht weiter untersucht sind.

Chlor wirkt nur langsam und in der Wärme auf Thymoöl ein, es bilden sich chlorhaltende Substitutionsproducte.

Geschmolzenes Thymoöl absorbirt trockenes Ammoniakgas langsam, und wird zu Thymoölamid  $C_{24}H_{15}O_2 \cdot H_2N$ , einer dunkelrothen unkrystallisirbaren harten spröden Masse, welche bei  $100^{\circ}C$ . weich wird, so dass sie sich in Fäden ziehen lässt; sie ist löslich in Alkohol.

In Berührung mit Kalilauge absorbirt Thymoöl rasch Sauerstoff aus der Luft und löst sich zu einer braunrothen Flüssigkeit; durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol erhält man thymoölsaures Kali, aus dessen Lösung Salzsäure die Thymoölsäure in schmutzig gelben Flocken abscheidet, die nicht krystallisirbar, und wenig in Wasser löslich sind. Die Thymoölsäure bildet meist lösliche Salze, nur das Blei- und Silbersalz ist in Wasser nicht löslich; die Zusammensetzung des Bleisalzes ist  $3PbO \cdot C_{48}H_{28}O_{16}$ , danach ist die Säure dreibasisch und in folgender Weise entstanden:



Nach directen Versuchen will Lallemand gefunden haben, dass die angegebene Menge Sauerstoff absorbirt wird. Durch Einwirkung reducirender Körper, wie Wasserstoff im Entstehungszustande, schweflige Säure, Eisenoxydulsulfat oder Zinnchlorür u. a. m., nimmt das Thymoöl Wasserstoff auf und geht in Thymoölol  $C_{24}H_{18}O_4$  über, einen nach Lallemand dem farblosen Hydrochinon entsprechenden Körper.

Concentrirte wässerige schweflige Säure färbt das Thymoöl zuerst dunkelviolet, diese Farbe verschwindet aber wieder und im Verlaufe von einigen Tagen hat es sich in eine flockige weisse Substanz verwandelt, diese ist das Thymoölol, welches in ähnlicher Weise noch durch Einwirkung von Zinnchlorür u. a. w. erhalten wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Thymoölol in kleinen farblosen vierseitigen Prismen, die geruchlos und geschmacklos sind, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether lösen; sie schmelzen bei  $145^{\circ}C$ . und destilliren bei  $290^{\circ}C$ . unzersetzt über.

Das Thymoölol geht durch oxydirende Körper unter Entziehung von Wasserstoff wieder in Thymoöl über; Salpetersäure, Chlorwasser, Eisenchlorid, salpetersaures Silber, doppelt-chromsaures Kali bewirken die Umwandlung fast augenblicklich. Bei der Oxydation von Thymoölol, wie bei der Einwirkung reducirender Körper auf Thymoöl zeigt die vorübergehende Färbung der Flüssigkeit die Bildung eines intermediären Körpers an, der Thymeid genannt ist. Dieser Körper,  $C_{48}H_{34}O_8$ , wird rein erhalten, wenn man gleiche Gewichtsmengen Thymoöl und Thymoölol in Alkohol oder Aether gelöst mit einander mengt, die Flüs-

sigkeit wird sogleich blutroth, und giebt beim Verdampfen violette Krystalle, die bei reflectirtem Licht grünlich metallisch glänzen, ähnlich wie die Flügel mancher Insecten.

Nach diesem Verhalten kann man das Thymoïl ( $C_{24}H_{16}O_4$ ) vielleicht als homolog dem Chinon ( $C_{12}H_4O_4$ ) setzen; das Thymoïlol ( $C_{24}H_{18}O_4$ ) entspricht dann dem farblosen Hydrochinon ( $C_{12}H_6O_4$ ), das Thymeid ( $C_{48}H_{34}O_8$ ) dem grünen Hydrochinon ( $C_{24}H_{10}O_8$ ). Fe.

Thymoïlamid s. unter Thymoïl S. 828.

Thymoïlol s. unter Thymoïl S. 828.

Thymoïlsäure s. unter Thymoïl S. 828.

Thymol, Thymyloxydhydrat, Thymylhydrat, Thymylsäure, Thymianölstearopten, Thymianölcamphor<sup>1)</sup>. Der sauerstoffhaltende Bestandtheil des Thymianöls (s. d. Art.). Formel:  $C_{20}H_{14}O_2$ , oder  $C_{20}H_{13}O \cdot HO$ , oder  $C_{20}H_{13} \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H \end{smallmatrix} \right.$ , er ist homolog dem

Phenylalkohol. Dieses Stearopten des Thymianöls, von Dover zuerst dargestellt (er nahm die Zusammensetzung  $C_{20}H_{13}O_2$  an), von Lallemand<sup>2)</sup> hauptsächlich genauer untersucht, scheint identisch zu sein mit dem Stearopten des flüchtigen Oels von *Monarda punctata* L. (*Horse-mint*), welches von Arppe<sup>3)</sup> untersucht ist, wie mit einem Bestandtheil des flüchtigen Oels von *Ptychotis ajowan*, einer ostindischen zu den Umbelliferen gehörenden Pflanze (Haines<sup>4)</sup>. Stenhouse<sup>5)</sup>.

Das Thymol wird aus dem Thymianöl, das etwa zur Hälfte Thymol ist, durch fractionirte Destillation erhalten, wo es vorzugsweise zwischen 225° und 235° C. überdestillirt; aber auch das flüchtigere Destillat enthält noch bedeutende Mengen Thymol, welches durch Schütteln mit Natronlauge, Absondern des sich nicht lösenden Oels, Verdünnen der alkalischen Lösung mit Wasser und Uebersättigen mit Salzsäure erhalten wird. Das Thymol krystallisirt zuweilen auch schon durch Erkalten des Thymianöls zum Theil heraus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Thymol rein erhalten.

Wie aus dem Thymianöl wird das Thymol auch aus dem Oel von *Monarda punctata* und aus dem Oel von *Ptychotis ajowan* durch Fractionirung und Umkrystallisiren erhalten.

Das Thymol krystallisirt in durchsichtigen rhomboïdalen Tafeln mit Winkeln von 97°30', sie sind parallel den Seitenflächen gestreift, und sind oft zu unregelmässigen sechseitigen Tafeln vereinigt. Das Thymol krystallisirt aus dem Oel von *Ptychotis ajowan*, nach Miller, in rhomboëdrischen Krystallen; aus der Lösung in Alkohol in sehr dünnen Tafeln, die dadurch das zwei parallele Rhomboëderflächen sehr vergrößert sind monoklinometrisch erscheinen. Das Thymol riecht milde, nach Lallemand bestimmt verschieden von Thymianöl, es schmeckt gewürzhaft pfefferartig, hat ein specif. Gewicht von 1,0285.

<sup>1)</sup> Literatur s. bei Thymianöl. — <sup>2)</sup> Lallemand, Compt. rend. T. XXXVII, p. 498; T. XXXVIII, p. 1022; T. XLIII, p. 375, 459; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIX, p. 148; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 122; Bd. CII, S. 119; Pharm. Centralbl. 1854, S. 513; Jahresbericht 1854, S. 592; 1856, S. 615. —

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 42. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Quart. Journ. T. VIII, p. 289; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 430. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 307; Chem. Soc. Quart. Journ. T. IX, p. 234.

Es löst sich in etwa 300 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure; es wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt<sup>1)</sup>. Es wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Der Schmelzpunkt ist verschieden angegeben; nach Lallemant schmilzt Thymol bei 44° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig, erstarrt aber beim Berühren mit einem starren Körper leicht; unreines Thymol bleibt dann selbst bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüssig; nach Arppe schmilzt es bei 48° C. und erstarrt bei viel niedriger Temperatur selbst erst bei 27° C., bei einem um so niedrigeren Punkt je stärker es erhitzt war; im Moment des Erstarrens steigt dann das Thermometer um etwa 4° C., war das Thymol auf 170° C. erhitzt selbst um 8° C. Nach Haines schmilzt das Thymol aus dem Oel von *Ptychotis ajowan* bei 53° C., nach Stenhouse bei 44° C.

Das Thymol siedet bei 230° C. (231° C. Haines; 222° C. Stenhouse) und destillirt hier unzersetzt über; das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 5,4 gefunden (5,2 berechnet).

Das Thymol löst sich in wässerigem Kali oder Natron, wobei sich bestimmte in Wasser wie in Alkohol leicht lösliche Verbindungen bilden<sup>2)</sup>, die wenig beständig sind, und durch Säuren selbst durch Kohlensäure sogleich zersetzt werden unter Abscheidung von Thymol. Leitet man Thymoldampf über dunkelroth glühenden Natron-Kalk, so erfolgt direct Verbindung, es bildet sich ein flüssiges Product, welches beim Erkalten zu einer schwammartigen Masse,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}$ , erstarrt. Die wässerige Lösung des Thymol-Natrons wird durch salpetersaures Silber- oder Quecksilberoxyd gefällt; die Quecksilberverbindung ist grauviolett, ihre Zusammensetzung ist  $2\text{HgO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}$ . Die Verbindungen mit Silber und Quecksilber werden von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt; Salzsäure scheidet unverändertes Thymol ab.

Ammoniakgas wird in reichlicher Menge von flüssigem Thymol aufgenommen, beim Stehen entweicht es aber indem Thymol erstarrt; auch flüssiges Ammoniak verändert das Thymol nicht; ob beim stärkeren Erhitzen unter höherem Druck sich eine dem Anilin homologe Base bilden würde, ist nicht untersucht.

Das Thymol oxydirt sich leicht bei Einwirkung von Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure; es bildet sich neben Ameisensäure ein fester schmelzbarer und destillirbarer Körper das Thymoöl  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (s. d. Art.), und im Rückstand bleibt eine braune Säure bei gewöhnlicher Temperatur hart und brüchig, sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe lösend.

Wenn man Salpetersäure, sei sie schwach oder concentrirt, auf Thymol einwirken lässt, so findet eine lebhafte Reaction statt, so dass man immer ein Gemenge verschiedener Producte namentlich auch harzige Körper und in reichlicher Menge Oxalsäure enthält. Die Nitroverbindungen des Thymols werden leichter aus der Sulfothymolsäure (s. unten) rein erhalten.

<sup>1)</sup> Nach Stenhouse wird das Stearopten des Ajowanöls aus der alkoholischen Lösung durch Wasser im flüssigen Zustande gefällt.

<sup>2)</sup> Arppe konnte mit dem Stearopten von Monardaöl keine Verbindung mit Alkali darstellen; und das Stearopten des Ajowanöls wird nach Stenhouse durch Kalilauge wohl flüssig ohne sich aber zu lösen.



Trockenes Chlorgas wirkt auf Thymol selbst im Tageslicht lebhaft ein; es findet Erhitzung und Entwicklung von reinem Chlorwasserstoffgas statt, und es bilden sich feste krystallinische Producte; es bildet sich zuerst Dreifach-Chlor-Thymol  $C_{20}H_{11}Cl_3O_2$ ; bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor geht dies in Fünffach-Chlor-Thymol  $C_{20}H_9Cl_5O_2$  über (s. unter Abkömmlinge).

Brom zersetzt wie Chlor das Thymol; unter Einwirkung von Sonnenlicht bildet sich leicht fünffach-gebromtes Thymol  $C_{20}H_9Br_5O_2$  (s. Abkömmlinge).

Trockenes Chlorwasserstoffgas färbt das Thymol rasch braun; nach dem Erwärmen wird eine purpurrothe Masse erhalten, die ein Gemenge ist von unverändertem Thymol mit einer rothen flüchtigen Verbindung, welche durch Alkali blau, und durch Erwärmen smaragdgrün wird, an der Luft aber allmählig wieder roth wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst Thymol bei  $50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$  C. in reichlicher Menge, indem sich eine Sulfothyminsäure oder Sulfothymolsäure  $C_{20}H_{14}S_2O_8$  bildet (s. Abkömmlinge). Wird Thymol mit überschüssigem Schwefelsäurehydrat auf  $240^{\circ}$  C. erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure, und es bildet sich eine Sulfosäure, deren gummiartiges Barytsalz bei  $120^{\circ}$  C. getrocknet  $= BaO.C_{20}H_{11}S_2O_7$  ist; dieses Salz färbt sich mit Eisenoxydsalz dunkelviolet; demnach ist die hier entstandene Sulfosäure wahrscheinlich identisch mit der Sulfoanetholsäure (s. Bd. II, 1, S. 10), welche aus Anisstearopten wie aus dem Stearopten von Estragonöl erhalten wird. Diese Säure muss hier entstanden sein, indem das Thymol,  $C_{20}H_{14}O_2$ , 2 Aeq. Wasserstoff verliert (indem sich schweflige Säure und Wasserstoff bildet), und so  $C_{20}H_{12}O_2$  entstand, welches mit der Schwefelsäure die gepaarte Säure gab.

Wird eine Lösung von Thymol in reinem Essigsäurehydrat mit sehr concentrirter Schwefelsäure (die etwas rauchende Säure enthält) versetzt, so erfolgt bei gelinder Erwärmung die Bildung von Sulfacethyminsäure,  $C_{24}H_{16}S_2O_{10}$ , welche beim Erkalten herauskrystallisirt (s. Abkömmlinge); beim stärkeren Erhitzen findet Zersetzung statt.

Wird Thymol unter schwacher Erwärmung in einem Kohlensäurestrom mit Natrium behandelt, so bildet sich, nach Kolbe und Lautemann, durch Aufnahme der Elemente der Kohlensäure neben Thymyloxydkohlensäure eine neue Säure die Thymotinsäure  $C_{22}H_{14}O_6$  (s. d. Art.).

## Abkömmlinge des Thymols.

### Bromthymol.

Pentabromthymol, Fünffach-gebromtes Thymol:  $C_{20}H_9Br_5O_2$ . Lässt man Brom zuletzt im Sonnenlicht auf Thymol einwirken, so wird es vollständig in Fünffach-Bromthymol verwandelt, welches eine feste weisse erdige Masse bildet, die aus Aether umkrystallisirt werden kann, erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt, dabei schon anfängt sich zu zersetzen unter Entwicklung von Bromwasserstoffgas, wie es scheint aber ohne gleichzeitige Bildung von Kohlenwasserstoff.

## Chlorthymol.

1. Trithymol, Dreifach-gechlortes Thymol:  $C_{20}H_{11}Cl_3O_2$ . Lässt man trockenes Chlorgas auf Thymol im zerstreuten Tageslicht einwirken, so wird die Masse flüssig und zuerst weinroth, entfärbt sich aber allmählig unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas. Wenn man mit der Einwirkung des Chlorgases unter Vermeidung zu starker Erhitzung fortfährt, bis das Thymol um  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts zugenommen hat, so bilden sich in der flüssigen Masse allmählig gelbe Krystallnadeln, deren Menge nach und nach so zunimmt, dass die Masse honigartig erstarrt; man presst sie dann zwischen Papier ab und krystallisirt aus Aether-Weingeist, wo man das Chlorthymol in citrongelben schiefen rhombischen Säulen von widerlichem Geruch erhält. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leichter in Aether. Die Krystalle schmelzen bei  $61^\circ$  und zersetzen sich bei  $180^\circ C$ . Das Chlorthymol wird durch concentrirte Schwefelsäure bei  $100^\circ C$ . in ein farbloses Oel umgewandelt, das beim Erkalten erstarrt; durch Auspressen, Lösen in wässerigem Kali und Fällern mit Salzsäure erhält man dieses Zersetzungsproduct in seidenglänzenden Flocken, die nach dem Trocknen eine talkartige Masse bilden, welche zuerst einen benzoëartigen Geruch haben, der aber allmählig verschwindet; es schmilzt bei  $45^\circ$  und destillirt gegen  $250^\circ C$ . ohne Veränderung, es verbindet sich mit Ammoniak zu einer krystallisirbaren Verbindung; diesen Eigenschaften nach und wahrscheinlich auch der Zusammensetzung nach wäre dieses Product identisch mit Trichlorphenyl.

2. Pentachlorthymol, Fünffach-Chlorthymol, Fünffach-gechlortes Thymol  $C_{20}H_9Cl_5O_2$ . Lässt man Chlorgas bei lebhaftem Tageslicht längere Zeit auf Thymol einwirken, so bildet sich ein röthlich gelbes sehr zähes Oel, aus welchem sich mit der Zeit farblose Krystalle von Fünffach-Chlorthymol abscheiden; aus Aether krystallisirt erhält man farblose Krystalle von der Form des Dreifach-Chlorthymols; sie schmelzen bei  $98^\circ C$ . und zersetzen sich gegen  $200^\circ C$ ., wobei sich Chlorwasserstoffgas entwickelt gemengt mit Propylengas  $C_3H_6$ , während zugleich ein fester Körper nebst öligen Körpern sich im Hals der Retorte absetzen, und endlich voluminöse Kohle zurückbleibt<sup>1)</sup>.

Das Propylengas kann man auch aus unreinem Fünffach-Chlorthymol, wie man es durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Thymol direct erhalten hat, darstellen; beim Auflängen über Wasser erhält man von 5 bis 6 Grm. Thymol 1 Liter Propylengas. Gegen Ende der Destillation nimmt die Menge des Chlorwasserstoffgases zu, dann entwickeln sich condensirbare feste und flüssige Körper, zuletzt beim Aufblähen und Verkohlen des Rückstandes kommen neben Chlorwasserstoff Kohlenoxyd und etwas Sumpfgas.

<sup>1)</sup> Nach den früheren Angaben glaubte Lallemand, dass der sich hier entwickelnde Kohlenwasserstoff  $C_4H_8$  sei, er nennt ihn Biformen; dieser Kohlenwasserstoff sollte mit Brom und mit Chlor flüssige ( $C_4H_8Br_2$  bei  $141^\circ C$ . siedend;  $C_4H_8Cl_2$  bei  $102^\circ C$ . siedend) Verbindungen geben, und diese durch alkoholische Kalilösung zersetzt werden ( $C_4H_7Br$  bei  $75^\circ C$ . siedend;  $C_4H_7Cl$  bei  $50^\circ C$ . siedend); mit Jod sollte sich ein Körper  $C_4H_8I_2$  bilden, und dieser durch Silberoxyd in Dimethylalkohol,  $C_4H_{10}O_2$  übergehen, von welchem sich dann wieder eine Reihe neuer Verbindungen herleiten sollten. Nach den neuesten Resultaten entstehen hier Propylverbindungen,  $C_3H_7Br_2$  und  $C_3H_7Br$  u. s. w.

Aus der bei der Destillation erhaltenen Flüssigkeit wird nach Reinigen mit Kali Doppelt-Chlorcumol,  $C_{18}H_{10}Cl_2$ , erhalten. Das durch die trockene Destillation erhaltene feste Sublimat ist Dreifach-Chlor-tolueonol oder Dreifach-Chlorbenzinol,  $C_{14}H_5Cl_3O_2$ ; es wird durch Auflösen in wässerigem Kali und Fällen mit Salzsäure in voluminösen seidenglänzenden Flocken erhalten; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether, aus welchen Lösungen es beim Verdampfen in durchsichtigen Körnern krystallisirt, schmilzt bei  $96^\circ C.$  und destillirt ohne Zersetzung bei  $270^\circ C.$  Es löst sich in wässerigem Kali oder Ammoniak und bildet damit krystallisirbare Verbindungen.

Die Zersetzung soll hier nach folgendem Schema stattfinden:



Bei der Destillation von unreinem Fünffach-Chlorthymol wird ein stark riechendes Oel erhalten, welches nach dem Reinigen bei  $265^\circ C.$  siedet, und die Zusammensetzung von Doppelt-Chlorcumol,  $C_{18}H_{10}Cl_2$ , hat.

Bei der Destillation eines sehr reinen Fünffach-Chlorthymols wird zuweilen Vierfach-Chlorthymol,  $C_{20}H_{10}Cl_4O_2$  erhalten, es krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, die bei  $150^\circ C.$  schmelzen.

### Nitrothyminsäuren.

**Nitrothymole.** Diese Verbindungen entstehen wahrscheinlich auch direct aus Thymol und Salpetersäure; sie werden aber leichter rein erhalten wenn man statt Thymol Sulfothyminsäure anwendet.

1. Dinitrothyminsäure, Dinitrothymol:  $C_{20}H_{12}N_2O_{10} = C_{20}H_{12}(NO_4)_2O_2$ . Dieser Körper wird im reinen Zustande erhalten, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Sulfothyminsäure oder eines ihrer Salze tropfenweise Salpetersäure setzt; die Masse erwärmt sich ein wenig, und es scheidet sich die Binitrosäure als ein röthliches bald erstarrendes Oel ab; die feste Säure schmilzt bei  $55^\circ C.$ , löst sich wenig in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen sie sich wieder flüssig ausscheidet.

Die Binitrothyminsäure bildet mit den Basen in seidenglänzenden Nadeln krystallisirbare Salze, welche nur wenig in Wasser löslich sind, aber ein sehr bedeutendes Färbevermögen haben. Sie zersetzen sich gegen  $150^\circ C.$  mit schwacher Explosion. Das Bleisalz entspricht der Formel  $PbO.C_{20}H_{11}(NO_4)_2O$ ; das Kalisalz bildet ein wasserfreies rubinrothes und ein wasserhaltendes röthlich gelbes Salz. Beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure bildet sich ein bei gewöhnlicher Temperatur starrer Aether.

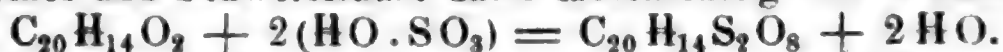
2. Trinitrothyminsäure, Trinitrothymol:  $C_{20}H_{11}N_3O_{14}$  oder  $C_{20}H_{11}(NO_4)_3O_2$ . Diese der Trinitrophenylsäure homologe Säure wird erhalten, wenn man der Lösung des Binitrothymols in concentrirter Schwefelsäure allmählig Salpetersäure zusetzt unter Vermeidung stärkerer Erhitzung; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann Trinitrothyminsäure in gelblich weissen Flocken ab, welche aus Wasser umkrystallisirt citrongelbe Nadeln geben. Diese Säure ist wenig in kaltem leichter in heissem Wasser löslich, sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, sie schmilzt bei  $111^\circ C.$ , und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen plötzlich. Die trinitrothyminsäuren Salze sind gelb oder röthlichgelb, aber heller als die Salze des Dinitrothymols, und lösen sich leichter als diese. Bei  $150^\circ C.$  zersetzen sie sich unter Explosion; die Lösung des Kalisalzes fällt die Lösungen von Blei- Silber- und Queck-



silberoxydulsalz u. a. m.; das Bleisalz ist  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{NO}_4)_3\text{O}$ . Die Säure giebt mit Schwefelsäure und Alkohol einen festen Aether.

### Sulfothyminsäure.

**Thymolschwefelsäure.** Diese gepaarte Säure ist  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_7$ ; sie entsteht durch Vereinigung der Elemente von Thymol und Schwefelsäure unter Abcheidung von Wasser:

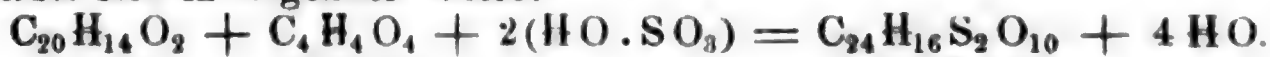


Man stellt diese Sulfosäure dar durch Auflösen von Thymol in concentrirter Schwefelsäure bei 50° bis 60° C.; beim Erkalten scheiden sich röthliche Krystallnadeln der Doppelsäure in reichlicher Menge aus; durch Verdünnen mit Wasser Neutralisiren mit kohlen-saurem Baryt oder Blei und Abdampfen werden die reinen Salze erhalten, und durch deren Zersetzung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff die freie Sulfothyminsäure, welche durch Verdunsten der Lösung im Vacuum in durchsichtigen glänzenden rhombischen Tafeln  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{HO}$  krystallisirt; diese enthalten 2 Aeq. Krystallwasser, sind nicht zerfliesslich, lösen sich aber leicht in Wasser.

Die sulfothymolsauren Salze krystallisiren im monoklinoëdrischen System, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger leicht in Aether, sie zersetzen sich bei etwa 120° C. indem sie sich bläulichroth färben, und reines Thymol abscheiden; sulfothymolsaures Natron giebt beim Erhitzen nur wasserfreies Doppelsulfat und reines Thymol. Das sulfothymolsaure Ammoniumoxyd krystallisirt beim Verdampfen seiner Lösung in grossen und regelmässigen harten Krystallen.

### Sulfacetothyminsäure.

**Thymolessigschwefelsäure:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_{10}$  oder  $\text{HO} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{S}_2\text{O}_9$ . Diese gepaarte Säure ist Sulfothyminsäure in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetoxyl vertreten ist:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)\text{S}_2\text{O}_7$ . Sie bildet sich in folgender Weise:



Thymol      Essigsäure

Sulfacetothyminsäure

Sie entsteht, wenn man Thymol in krystallisirbarer Essigsäure löst, dann ganz concentrirte Schwefelsäure (die ein wenig rauchende Säure enthält) zusetzt und gelinde erwärmt, beim Erkalten scheidet die neue Säure sich als ein violetter Krystallbrei ab; man bringt diese Krystalle zuerst auf poröses Porcellan zum Einsaugen der Flüssigkeit, und dann in das Vacuum über Kalk, um Essigsäure zu verdampfen.

Die sulfacetothyminsauren Salze sind leicht krystallisirbar, sie lassen sich bei 110° C. ohne Zersetzung trocknen, sie lösen sich in Wasser und Alkohol; bei lebhaftem Kochen der wässerigen Lösung werden sie unter Entwicklung des Geruchs nach Essigsäure zersetzt. Das Barytsalz ist  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{S}_2\text{O}_9$ . Fe.

Thymolessigschwefelsäure s. unter Thymol. Abkömmlinge S. 834.

Thymolschwefelsäure s. unter Thymol. Abkömmlinge S. 834.

**Thymotinsäure.** Eine durch Einwirkung von Kohlensäure auf Thymol entstehende Säure. Formel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$  oder  $\text{HO} \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_5$ .

homolog der Salicylsäure. Von Kolbe und Lautemann<sup>1)</sup> entdeckt; die wasserfreie Säure ist Kohlensäure  $C_2O_4$ , in welchem 1 Aeq. Sauerstoff durch den Körper  $C_{20}H_{13}O_2$  ersetzt ist,  $C_2O_3 \cdot C_{20}H_{13}O_2$ .

Zur Darstellung der Thymotinsäure wird eine nicht zu hohe Schicht Thymol in einem Kolben gelinde erwärmt, und in einem raschen Strom von Kohlensäure mit Natrium behandelt; es bildet sich eine zähe gelblich braune Masse, welche thymyloxydkohlensaures und thymotinsaures Salz enthält; durch Zersetzen mit Salzsäure und Schütteln mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak und Einkochen der von Thymol getrennten Flüssigkeit, bis sich eine schwach saure Reaction zeigt, erhält man eine klare Lösung von thymotinsaurem Salz, aus welcher sich auf Zusatz von Salzsäure unreine Thymotinsäure in farblosen etwas Harz enthaltenden Flocken abscheidet. Um sie zu reinigen destillirt man sie mit Wasser, wo sie theils mit dem Wasser überdestillirt theils im Kühlrohr sich krystallinisch abscheidet. Die so erhaltene Thymotinsäure bildet eine weisse lockere seidenglänzende Krystallmasse; sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in kochendem Wasser wenig löslich; beim langsamen Erkalten der kochend gesättigten Lösung krystallisirt die Säure in langen feinen Nadeln; beim Kochen mit Wasser verbreiten sich stechend riechende Dämpfe. Die Thymotinsäure schmilzt bei  $120^{\circ}C$ . und dehnt sich beim Erstarren aus; sie lässt sich unverändert sublimiren.

Die Thymotinsäure giebt mit Eisenchlorid beim Stehen in der Wärme eine schöne blaue Lösung; die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes färbt sich durch dieses Reagens sogleich tiefblau. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt die Thymotinsäure wieder in Kohlensäure und Thymol.

Die Thymotinsäure bildet mit den Alkalien lösliche Salze. Das Barytsalz wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Abscheiden des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, oder Mischen von gelöstem thymotinsauren Ammoniak mit Chlorbarium und Verdampfen der Lösungen in grossen Tafeln oder Blättchen krystallisirt erhalten.

Durch Füllen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker wird das thymotinsaure Blei als voluminöser flockiger amorpher Niederschlag erhalten; das durch Füllen erhaltene Kochsalz ist schmutzig gelb; das Silbersalz ist eine flockig-käsige Masse. Fe.

Thymoyl wird zuweilen statt Thymoöl geschrieben.

Thymus, *Th. Serpyllum* L. Quendel enthält in Blättern und Blüten ätherisches Oel, *Oleum serpylli*, welches namentlich in Südfrankreich (Grasse) in grösseren Quantitäten dargestellt wird. Es ist ein gelbliches dünnflüssiges Oel, das an der Luft dickflüssig und bräunlich oder rothbraun wird, es riecht stark und angenehm ähnlich der Pflanze, schmeckt gewürzhaft beissend; es hat ein specif. Gewicht von 0,89 bis 0,91 bei  $18^{\circ}C$ .; löst sich in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht. Eine weitere Untersuchung des Oels fehlt. Die trockenen Blätter des Quendels gaben 6,3 Proc. Asche, welche in 100 Thln. 14,7 kohlensaures und 16,4 schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthielt; die getrockneten Blüten geben 4,25 Proc. Asche, die in 100 Thln. 6,1 kohlensaures und 12,2 schwefelsaures Kali enthält.

*Thymus vulgaris* L. Der gewöhnliche Thymian enthält ein ätheri-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 205; Chem. Centralbl. 1860, S. 918.

sches Oel, das *Oleum thymi* oder Thymianöl (s. S. 826); bei der Destillation mit Wasser soll das Destillat auch Essigsäure enthalten. *Fe.*

**Thymusdrüse** <sup>1)</sup>. Ausser Wasser und den chemischen Bestandtheilen des Gewebsgerüsts wurden in der Thymusdrüse theils von Thieren theils von Menschen folgende chemische Verbindungen nachgewiesen: lösliches Albumin, Leucin, Sarkin, Xanthin, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure und Essigsäure, dann Milchsäure, Bernsteinsäure, Zucker und extractive Materien. Von anorganischen Stoffen Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor, endlich Ammoniaksalze. Ein Theil der organischen Stoffe wie Collagen, Elastin und Fette gehören dem Gewebsgerüste der Drüse an, die übrigen Stoffe dem Drüsensaft.

Gorup-Besanez wies in der Thymusdrüse des Kalbes zuerst einen krystallisirbaren schwach basischen Körper nach, den er Thymin nannte, später aber als identisch mit Leucin erkannte. Derselbe Chemiker wies ferner in der Kalbsthymus xanthinähnliche damals unter dem Namen Hypoxanthin zusammengefasste Körper nach; Scherer zeigte hierauf, dass darin Xanthin und Sarkin vorkommen, welche er trennen lehrte. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure wurden von Gorup-Besanez ebenfalls in der Kalbsthymus aufgefunden, und das Vorkommen des Leucins darin auch von Frerichs und Städeler constatirt. Zucker will Friedleben in der Thymusdrüse nachgewiesen haben, während er das von Frerichs und Städeler beobachtete Vorkommen von Ammoniaksalzen in der frischen Thymusdrüse in Abrede stellt. — Der Saft der frischen Thymus reagirt meist schwach sauer, seltener alkalisch oder neutral.

Friedleben hat einige quantitative Versuche mit der Thymusdrüse in verschiedenen Phasen ihrer Entwicklung vorgenommen. Bestimmungen des Glutins resp. leimgewebenden Gewebes des löslichen Albumins und des Fettes in der Thymusdrüse des Kalbes in verschiedenen Altersperioden ergaben eine sehr beträchtliche Vermehrung des Fettes mit der Zunahme des Alters, während Glutin und Albumin geringe Differenzen zeigten. Friedleben bestimmte ausserdem das Verhältniss der Aschenbestandtheile der Thymus, der Alkalisalze und der Erdphosphate in verschiedenen Altersverhältnissen, und fand eine allmälige Zunahme der Erdphosphate mit zunehmendem Wachsthum des Thieres, sowie eine allmälige Abnahme derselben gegen den Zeitpunkt der Thymusinvolution. Unter den Alkalisalzen der Thymusasche wiegt das Kali über das Natron vor. Friedleben fand den Kaligehalt ziemlich constant für alle Lebensperioden zwischen 31,8 bis 32,8 Proc. liegend, während das Natron beim Kalbe von 10 Tagen bis drei Wochen 16, bei den Rindern von 12 bis 18 Monaten 23 bis 24 Proc. betrug. Der wässrige Auszug der Thymusdrüse des Kalbes hinterlässt eine Asche welche sich beinahe vollständig in Wasser löst, und sehr viel Kali Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure, ferner Chlornatrium nebst geringen Spuren von Magnesia und Schwefelsäure enthält. Gorup-

<sup>1)</sup> Literatur: Gorup-Besanez, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXXIX, S. 115; ebendas. Bd. XCVIII, S. 1. — Städeler u. Frerichs, *Müller's Archiv* 1854, S. 383; *Wiener med. Wochenschr.* 1854. Nro. 30.; *Verhandl. d. naturf. Gesellsch. z. Zürich.* Bd. III. u. IV.; *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. LXXII, S. 48. — Scherer, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CVII, S. 314. — Friedleben, *Die Physiologie der Thymusdrüse.* Frankfurt a. M. 1858.



Besanez fand das Verhältniss des Kalis zum Natron in einem Falle 2,18 : 0,60, in einem zweiten wie 9,95 : 3,21. Die Mengen der Phosphorsäure verhielten sich zu denen des Chlors in einem Versuche wie 23,25 : 14,34. Nach Friedleben überwiegt in der Thymusdrüse der Kalk die Magnesia; Gorup-Besanez fand das Verhältniss umgekehrt.

G.-B.

Thymyl, das im Thymol enthaltene, Radical  $C_{22}H_{13}$ .

Thymylhydrür, syn. Thymylwasserstoff.

Thymyloxydhydrat, syn. Thymol (s. S. 829).

Thymylwasserstoff. Der sauerstofffreie Bestandtheil des Thymianöls ist nach Lallemant identisch mit Cymol (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 325).

Ticunasgift. Ein ums Jahr 1740 von de la Condamine nach Europa gebrachtes Pfeilgift, welches seinen Namen von dem Indianerstamme führt, der es bereitete. Nach Spix und Martius wird es durch Kochen aus den jungen Sprossen einer Schlingpflanze, *Urarisipo* wahrscheinlich einer Menispermacee die auch wohl *Cocculus Amazonum* genannt wird, gewonnen, und es scheint dieses Präparat längs des ganzen Ursprungs des Amazonasstroms nicht allein bei den Tecunas oder Ticunas sondern auch bei anderen Indianerstämmen, wie den Majorunas, Yameos, Xaberos vorzukommen. Bei der Bereitung dieses Giftes werden übrigens nach Condamine die verschiedensten Zusätze gemacht.

Die alten Experimente von Muschenbroek, Albin und van Swieten über die Wirkungen des Pfeilgiftes wurden jedenfalls mit diesem Gifte, dem am längsten in Europa gekannten, gemacht. Die toxiologischen Wirkungen des von Martius aus Südamerika mitgebrachten Ticunasgiftes wurden von Herberger untersucht. Es brachte bei Thieren starke Stunden lang währende Convulsionen und auf das Auge einer Katze applicirt, Mydriasis hervor. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das im äusseren Ansehen von anderen südamerikanischen Pfeilgiften nicht unterschiedene Ticunas Pikrotoxin enthält; doch fehlt eine hier allein Gewissheit gebende chemische Untersuchung. G.-B.

Tiefschwefelsäure nennt L. Gmelin die Tetrathionsäure (s. Bd. VII, S. 629).

Tiegel nennt man die Gefässe, welche dazu dienen Körper einer hohen Temperatur auszusetzen. Sie werden aus verschiedenem Material gefertigt, haben verschiedene Formen, und natürlich je nach Bedarf sehr verschiedene Grösse.

In den chemischen Laboratorien finden Platintiegel eine sehr häufige Anwendung. Man hat in der Regel zweierlei Formen, die einen von etwas grösserer Höhe als der Durchmesser am oberen Rande und mit einem Boden von dem halben Durchmesser der Oeffnung, die Seitenwandung flach gebauht; die anderen mit gleich grossem Boden, der doppelten Höhe des Durchmessers des Bodens und fast dreimal so grossem Durchmesser am oberen Rande. Die letztere Form eignet sich besser zu Abdampfungen von Flüssigkeiten, deren Rückstand man glühen will, auch verbrennt die Kohle organischer Substanzen z. B. der Filter leichter darin, weil die Luft besseren Zutritt hat; die erstere

Form eignet sich besonders zu Schmelzungen. Die Deckel sind entweder flach gewölbt mit nach unten gebogenem Rande, so dass sie fest über den Rand des Tiegels übergreifen, wenn sie aufgesetzt werden. Durch die Mitte des Deckels pflegt ein starker Stift von circa 1 Cm. Länge genietet zu sein, der als Griff dient. Eine andere recht zweckmässige gewöhnlichen Tellern ähnliche Form von Deckeln besteht in ganz flachen Schälchen von der Grösse der Oeffnung des Tiegels mit 3 Mm. breitem flachen Rande, an dem an einer Stelle ein circa 7 Mm. breiter 1 Cm. langer Lappen zum bequemen Anfassen stehen gelassen ist. Flach gewölbte Deckel mit drei eingienieteten Stiften am Rande versehen, welche das Verschieben verhindern sollen, sind nicht zu empfehlen, weil die Stifte sehr leicht lose werden.

Bis vor Kurzem wurden diese Gefässe aus Platinschwamm durch Schweissung (Bd. VI, S. 601) hergestellt; seit Deville und Debray<sup>1)</sup> das Platin im Grossen in ausgehöhlten Kalkstücken zu schmelzen lehrten, sind Tiegel aus solchem geschmolzenen Metall vorzuziehen, und es scheinen namentlich Platin-Iridiumlegirungen mit 10 Proc. Iridiumgehalt<sup>2)</sup> durch grössere Steifigkeit, ohne spröde zu sein, grosse Vortheile zu bieten. Ausserdem soll diese Legirung viel weniger leicht von Säuren angegriffen werden, auch wenn sie ein und mehr Procente Rhodium enthält.

Berzelius hat empfohlen, die Platingeräthschaften jedesmal nach dem Gebrauch mit feinem feuchten Seesand abzureiben, dessen runde Körner polirend auf die Oberfläche wirken, ohne viel Metall abzuschleifen. Dies Verfahren wird von Allen die es benutzen besonders von Erdmann gerühmt. Der Seesand ist bei Hegershoff Mechanicus in Leipzig zu kaufen<sup>3)</sup>.

Ueber die den Platingeräthschaften schädlichen Substanzen, so wie über die Reinigung s. Bd. VI, S. 545. Neuerdings<sup>4)</sup> hat man empfohlen blind gewordenes Platin zu reinigen, indem man es mit Natriumamalgam, welches man auf ein Stückchen Zeug nimmt, reibt bis es glänzend erscheint, und dann mit Wasser abwäscht, wobei das Quecksilber in Tropfen abläuft.

Man muss sich hüten, die Platintiegel mit Trägern von Messing beim Glühen in Berührung zu bringen, zumal wenn dieselben mit Säuren beschmutzt waren nimmt das Platin leicht Kupfer aus der dann grünlich erscheinenden Spiritus- oder Gasflamme auf. Von eisernen Dreifüssen hängt sich leicht Oxyd an die Platintiegel, man stellt sie daher am reinlichsten auf die Bd. IV S. 169 u. Bd. VIII S. 191 beschriebenen Platindreifüsse.

Löcher und Risse kann man sehr leicht mit Gold löthen, wenn man ein Blättchen oder Pulver von reinem Gold mit etwas Borax darauf legt, den Tiegel auf der Glasbläserlampe erhitzt und zugleich mit dem Löthrohre das Gold zum Schmelzen bringt. Freilich sind die Tiegel dann nicht mehr in hohen Temperaturen brauchbar, weil das Gold dabei schmilzt und sich in das Platin zieht, die Risse aber sich öffnen. Man soll aber solche Fehlstellen vollkommen repariren können,

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 385 bis 496; T. LXI [3.] p. 5 bis 146. — Dingl. polytechn. Journ. Bd. CLIV, S. 130, 199, 287, 383; Bd. CLXV, S. 198. — Compt. rend. 1862, T. LIV, p. 7739. — Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 205. — Heraus' Platingeräthe, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 77.

<sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLV, S. 118. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX u. Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 393. — <sup>4)</sup> Chemical News, 1861, Nr. 51. — Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 75.

wenn man dieselben mit Platinpulver, welches mit Terpentinöl zu einer mit dem Pinsel auftragbaren Masse angerührt ist, bestreicht, trocknet, wieder bestreicht und endlich bis zur Schweisshitze erhitzt, hämmert, und auch diese Operation öfter wiederholt. Das Platinpulver erhält man, wenn möglichst feingeriebener Platinsalmiak mit seinem doppelten Gewicht Kochsalz gemischt und geglüht, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet wird. Um die gehörige Hitze zu erreichen ist es nöthig, den Platintiegel mit einer Kohle von weichem Holz auszufüttern und mit einem gleichem Futter zu umgeben; man bringt dann in diesen Futter gerade nur so grosse Löcher an, um mit einem Gasgebläse die zu reparirende Stelle erhitzen zu können.

Tiegel von Gold sind weniger im Gebrauch und sowohl der zu grossen Weichheit des Metalles halber als wegen des hohen Preises und ihrer gleich leichten Legirbarkeit und Zerstörbarkeit durch Säuren nicht zu empfehlen.

Um Substanzen mit kaustischem Alkali oder Baryt schmelzen zu können muss man Silbertiegel anwenden, bei denen man jedoch zu hohe Temperatur wegen der leichten Schmelzbarkeit des Metalls sorgfältig vermeiden muss. Sie werden durch langes Glühen krystallinisch, rauh und zerbrechlich. Durch vorsichtiges Hämmern kann ihnen dieser Fehler wieder benommen werden. In neuerer Zeit benutzt man zum Schmelzen von feinem Silber oder auch zu den Legirungen mit  $\frac{1}{10}$  Kupfergehalt in den Scheideanstalten und Münzstätten nicht selten eiserne Tiegel. Kupferreichere Legirungen sowie Goldlegirungen lassen sich darin nicht schmelzen, weil diese sich mit dem Eisen verbinden. Man wendet schmiedeeiserne Tiegel an namentlich beim Schmelzen von Feinsilber, aber auch solche von recht dichtem Guss-eisen und umgiebt diese mit starken schmiedeeisernen Ringen. Letztere nehmen etwas Silber auf. Im Flammofen lassen sie sich sehr oft benutzen und man hat nicht zu befürchten, dass die Legirung ins Feuer läuft. Sie sind aber dennoch nicht allgemein in Gebrauch gekommen, weil, wenn einmal durch unvorsichtiges Feuern die Temperatur zu hoch wird, die Beimischung des Eisens zu grosse Verluste herbeiführt.

Deville<sup>1)</sup> wendet zum Schmelzen bei sehr hohen Temperaturen Tiegel an, welche er aus Aetzkalk oder aus Thonerdehydrat mit wasserfreier Thonerde darstellt oder aus der dichten Retortenkohle, welche sich in Steinkohlengasretorten absetzt. Kohlentiegel für gewöhnliche Reductionsprozesse z. B. für Eisenproben werden aus Thontiegeln durch Ausstampfen mit Kohlenpulver dargestellt (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 610 und 611).

Aus Speckstein<sup>2)</sup> geschnittene Schmelztiegel werden in neuester Zeit empfohlen. Der Speckstein schmilzt nicht und schwindet nicht im stärksten Feuer, sondern erhärtet darin, ist wenig porös, durch Säuren und Alkalien wenig angreifbar, muss aber sehr langsam und vorsichtig erhitzt werden, wenn er nicht springen soll.

Tiegel von Porzellan, sowohl glasierte wie unglasierte sind für mancherlei Gebrauch sehr nothwendig z. B. zum Schmelzen von Hornsilber oder salpetersaurem Silber zum Glühen leicht reducirbarer Metalloxyde u. s. w., aber sie sind empfindlich gegen raschen Temperaturwechsel. Bei kleinen Tiegeln hat man jedoch wenig das Springen zu

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLVI, p. 194; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXI, S. 434. — <sup>2)</sup> Polyt. Centralbl. 1862, S. 282.



fürchten, wenn man nur plötzliches Zusammentreffen von Feuchtigkeit mit dem erhitzten Tiegel vermeidet; sie werden theils auf der Scheibe gefertigt, die kleinsten und leichtesten aber zu quantitativen Analysen sehr dünn und leicht durch Giessen in Gypsformen.

Um grosse Quantitäten Metalle in bedeckten Tiegeln zu schmelzen, wendet Muntz<sup>1)</sup> aus feuerfesten Steinen gemauerte Kessel an; in deren Boden Röhren aus feuerfestem Thon eingesetzt sind, so dass das Feuer nicht nur die Kessel umspült, sondern auch durch die Röhren schlägt und dadurch eine grössere Fläche berührt, und seine Hitze leichter an das Metall abgeben kann.

Ueber Schmelztiegel aus feuerfestem Thon und über Graphittiegel s. Art. Thon, S. 813. V.

**Tiemannit**, syn. Selenquecksilber.

**Tigererz** ist die Silberschwärze und sogenannter dichter Feldspath (wahrscheinlich Felsit) mit schwarzen Flecken genannt worden. K.

**Tilkerodit**, syn. Selenkobaltblei.

**Tillandsia**. *T. usneoides*, eine den Bartflechten ähnliche zu den Bromeliaceen gehörende monokotyledonische Schmarotzerpflanze (*Barba de Pao* der Portugiesen), die in Westindien und Carolina auf Bäumen wächst, und 2 bis 4' lange fadenförmige zähe und elastische Stengel bildet mit pfriemenfadenförmigen Blättern. Die von den Blättern gereinigten Stengel dieser Pflanze sind als Polstermaterial als Surrogat für das theurere Pferdehaar vorgeschlagen; sie haben damit grosse Aehnlichkeit, so dass sie beim flüchtigen Ansehen verwechselt werden können, unterscheiden sich aber dadurch, dass sie sich rauher anfühlen, dann durch matteres Ansehen, etwas geringere Elasticität, ganz sicher durch das chemische Verhalten, indem das Pferdehaar durch den Geruch beim Verbrennen und die Löslichkeit in kaustischen Alkalien unfehlbar erkannt wird.

In Peru wächst *Tillandsia recurvata*, und soll wie *T. usneoides* als Packmaterial benutzt werden.

Nach Avequin<sup>2)</sup> gaben 100 Thle. der getrockneten Pflanze 3,23 Proc. Asche, welche in 100 Thln. enthält: 35,4 kohlen-saures phosphorsaures und schwefelsaures Kali und Chlorkalium; 18,5 kohlen-sauren und reinen Kalk; 28,6 Phosphate von Kalk und Magnesia und 17,4 Kieselsäure mit Spuren von Kalk und Magnesia.

*Tillandsia dianthoidea* L., eine Luftpflanze welche nicht in unmittelbare Berührung mit dem Boden kommt, enthält doch 6 bis 8 Proc. Asche, welche hauptsächlich Kieselsäure enthält, weiter noch Kalk und Magnesia. Spuren von Alkalien, Phosphorsäure, Mangan, Eisen, Schwefelsäure, Chlor u. a. m. (de Luca<sup>4)</sup>). Fe.

**Tima**<sup>5)</sup> ist als ein neues Mittel gegen Schwindsucht gerühmt; es kommt aus Tampico und soll aus den Kernen der Früchte von *Crescantia edulis* durch Kochen mit Zucker als Syrup dargestellt, und dann mit etwas Mandelöl vermischt werden.

<sup>1)</sup> Mining. Journ. 1862, Nr. 1890; Polyt. Centralbl. 1862, 1592.

<sup>2)</sup> Monatsbl. d. Gewerb.-Ver. Hannover 1861, S. 37; Polytechn. Centralbl. 1861, S. 959. — <sup>3)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXXV, p. 95. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. LI, p. 176; Chem. Centralbl. 1860, S. 864. — <sup>5)</sup> Archiv d. Pharm. [3.] Bd. CVII, S. 375.

Timazit nannte Breithaupt <sup>1)</sup> eine bisher zu den Trachyten gerechnete Gebirgsart aus dem östlichen Serbien, welche dem Diorit nahe steht, oder zu den sogenannten Grünsteinen gehört und porphyrartig ist. K.

Tinctur der Alchymisten war die Substanz, welche unedle Metalle in edle verwandelte; die „rothe Tinctur“ verwandelte die Metalle in Gold, die „weisse Tinctur“ in Silber (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 410).

*Tinctura antimonii acris seu tartarisata.* Scharfe oder Weinstein haltende (d. h. Kali haltende) Spiessglanztinctur hiess eine schon Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bekannte Flüssigkeit, welche man darstellte, indem gleiche Theile Salpeter und Spiessglanzmetall verpufft wurden, worauf die Masse mit Alkohol ausgezogen ward. Nach Angaben von Meuser (1738) und Meyer (1764) enthielt die Lösung nur Kali, was Klaproth Buchholz und Andere bestätigten; Hermbstädt <sup>2)</sup> behauptete später jedoch, dass die Tinctur Antimon enthalte; Klauer <sup>3)</sup> zeigte, dass sie Antimonoxyd enthalte, wenn sie mit 60procentigem Spiritus dargestellt war, aber nicht wenn zu der Darstellung Alkohol von 80 oder 90 Proc. genommen war.

Von der Ansicht ausgehend, dass sie nur Kali enthalte, wird nach den meisten Vorschriften diese Tinctur durch Auflösen von Kali in Weingeist (d. i. *Tinctura kalina*) dargestellt, was die Preussische Pharmacopöe 1799 zuerst vorschrieb. Das Mittel ist ein obsoletes.

*Tinctura antimonii Jacobi, Liquor saponis stibiati, Sulphur auratum liquidum.* flüssige Spiessglanzseife ist eine Auflösung von sogenannter Spiessglanzseife in schwacher Kalilauge (s. unter medicinischer Seife Bd. VII, S. 780).

*Tinctura kalina* s. Kalitinctur, eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol (s. oben *Tinct. Antim. acris* und Kalitinctur Bd. IV, S. 255).

*Tinctura Martis* s. Eisentincturen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 645.

*Tinctura sulphuris volatilis*, auch *Tinct. sulph. vol.* Fr. Hoffmanni, ward früher auch wohl das unreine Schwefelammonium der *Liquor fumans* Boyl. (s. Bd. I, S. 753) genannt.

*Tinctura veneris volatilis*, flüchtige Kupfertinctur hiess früher die Lösung, welche sich durch Oxydation und Lösung von metallischem Kupfer in wässrigem Ammoniak in Berührung mit Luft bildet; diese Lösung enthält nach neueren Versuchen Kupferoxydammoniak (Cuprammoniumoxyd) zum Theil verbunden mit salpetriger Säure und Salpetersäure (Schönbein, Péligot und Andere).

Tincturen, *Tincturae.* Tincturen sind flüssige Arzneikörper, die durch Ausziehen organischer Körper mittelst Weingeist, Aether, selten mit Wasser bereitet werden. Sie sind immer gefärbt, woher sie ihren Namen haben, von *tingere* eintauchen, weil Färben immer durch

<sup>1)</sup> Berg- u. hüttenm. Zeitung Bd. XIX, S. 124; Bd. XX, S. 52. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IV, S. 190. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. XIV, S. 267.

Eintauchen in gefärbte Flüssigkeiten geschieht. Ihre Anwendung findet vorzugsweise in der Pharmacie statt. Die Vorschriften zu ihrer Bereitung sind in den Pharmacopöen enthalten, und müssen streng befolgt werden.

Die gewöhnliche Formel einer Vorschrift zu einer Tinctur besteht darin, dass die Menge der auszuziehenden Substanz, die Menge und Natur des Ausziehungsmittels und die Zeit der Einwirkung festgestellt sind. Alle auszuziehenden Stoffe werden im gröblich gepulverten Zustande angewendet. Die Summe des Lösungsmittels schwankt zwischen dem Vierfachen und Achtfachen des Gewichtes der Substanz. Nach geschehener Extraction werden die Flüssigkeiten ausgepresst, und dann sogleich auf einen zu bedeckenden Trichter in das Aufbewahrgefäss filtrirt. Das Auspressen geschieht durch leinene Säckchen, welche nicht grösser sein sollen, als um neben der zurückbleibenden ausgezogenen Substanz noch etwas Raum für die einzugiessende Flüssigkeit darzubieten. Da die eigentlichen Tincturen mit flüchtigen Flüssigkeiten bereitet werden, so muss die Operation des Auspressens und Filtrirens rasch und an einem kühlen Orte vorgenommen werden.

Man hat zur Ausziehung die Real'sche Presse und den Verdrängungsapparat angewendet, ist aber davon wieder zurückgekommen, weil die Zeit der Einwirkung nicht ohne Nachtheil verkürzt werden darf. Zu einer vollständigen Durchdringung der organischen Faser gehört immer eine gewisse Zeit. Die in die Faser eindringende Flüssigkeit sättigt sich mit den löslichen Stoffen des auszuziehenden Körpers, und nun beginnt eine endosmotische Thätigkeit zwischen dem Inhalt der Faser und dem äusseren Lösungsmittel, die erst damit beendigt ist, dass die in den Fasern enthaltene Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung wie jene ausserhalb derselben hat. Diese Thätigkeit wird durch öfteres Umschütteln und gelinde Erwärmung befördert; durch Umschütteln weil dadurch die schwereren Flüssigkeiten von unten nach oben gebracht werden und neues Lösungsmittel in die unten liegende Substanz kommt; durch Wärme weil dadurch die Beweglichkeit der Flüssigkeit erhöht wird. An dem Factor der Zeit ist nichts nachzulassen, auch aus dem Grunde, weil er praktisch der wohlfeilste ist. Das Durchlassen des Lösungsmittels durch die in der Real'schen Presse geschichtete Substanz befreit nicht von dem Auspressen des in der Substanz noch enthaltenen Lösungsmittels, was nicht verloren gehen darf.

Die Erwärmung des Gemenges geschieht gewöhnlich in der Art, dass man dasselbe in einem Glase mit weitem Halse, einem sogenannten Setzkolben, vornimmt, dessen Oeffnung mit einer Blase verbunden ist, in welche eine Stecknadel eingesteckt ist. Der Zwischenraum zwischen Stecknadel und Blase ist ein Sicherheitsventil für die durch Erwärmung ausgedehnte Luft des Gefässes; allein er würde nicht schützen gegen siedende Dampfbildung der Flüssigkeit, falls dieselbe durch zu hohe Temperatur stattfinden sollte. Gewöhnlich stellt man das ganze Gefäss an einen warmen Ort in die Nähe des Dampfapparates, oder in ein mild warmes Sandbad, oder in ein grösseres Gefäss mit warmem aber nicht heissem Wasser. Man übernimmt die Verantwortlichkeit, dass das Glas erhitzt nicht platze, was bei dünnem Glase durch sehr gelindem Druck geschehen kann, und bei der Brennbarkeit des Inhalts leicht Ereignisse herbeiführen kann. Aetherische Tincturen werden



niemals erwärmt (digerirt), sondern nur in gewöhnlicher Temperatur hingestellt (macerirt). Bei ätherischen Tincturen empfiehlt sich eine Vorrichtung, wobei der Auszug und das Auspressen in demselben Gefässe geschehen kann, da Aether auf der Aussenwand eines Sackes in zu grosser Menge verdunsten würde. Das Gemenge ist in einer cylindrischen Real'schen Presse, die unten mit einem Hahn versehen ist, während der Maceration mit einem luftdicht schliessenden Deckel bedeckt. Nach abgelaufener Zeit des Auszuges lässt man erst alles abfliessen, was freiwillig abfliessen kann. Dann hebt man den Deckel ab, und presst mit einer Schraube den Rest des Aethers rasch aus.

Fig. 74.

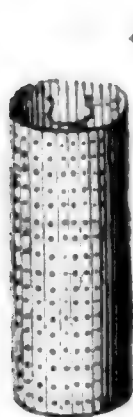


Fig. 75.



Fig. 76.



Die Figuren 74, 75, 76 zeigen die hierbei nöthigen Theile des Apparates für die Real'sche Presse. Ein durchlöcherter Cylinder (Fig. 74) schliesst sehr nahe an die Wände der Real'schen Presse an. Ohne diesen würde man den Aether zwar auspressen können, allein er würde nicht ablaufen. Die seitlichen Löcher gestatten, dass die Flüssigkeit auf jeder Höhe ablaufe. Das Pressklötzchen

(Fig. 75) besteht aus Holz und ist ganz mit Weissblech überlöhthet. Es hat in der Mitte eine Vertiefung, um die Spitze der Schraube (Fig. 76) aufzunehmen. Diese letztere kann aus Holz bestehen, und wird mit dem Querklotz auf zwei Ständer aufgeschraubt, die sich im Tische der Real'schen Presse befinden.

Man kann mit dieser Vorrichtung auch weingeistige Tincturen sehr bequem auspressen. Die meisten Tincturen werden mit rectificirtem Weingeist (specif. Gewicht 0,897 bis 0,901) dargestellt. Der Weingeist hat wesentlich den Zweck, die Haltbarkeit des Körpers zu bedingen, und dazu genügt schon der rectificirte Weingeist von dem angegebenen specifischen Gewicht.

In einzelnen Fällen wird auch der höchst rectificirte Weingeist (specif. Gewicht 0,833 bis 0,835) vorgeschrieben, wie bei Aloë, Canthariden, Capsicum, Castoreum, Jod. Die Jodtinctur ist eine blosse Lösung eines reinen Stoffes in Weingeist. Sie hat den Namen Tinctur von ihrer starken Farbe behalten, obschon sie im Uebrigen mit den ächten Tincturen nichts gemein hat.

Mehrere Tincturen werden mit Madeirawein gemacht wie bei Opium und Rhabarber.

Nur eine soll mit Wasser bereitet werden, die *Tinctura Rhei aquosa*. Es ist eigentlich ein nicht eingedampfter Extractauszug und ein wenig haltbares Arzneimittel. Ihre Literatur ist allein so gross wie die aller anderen Tincturen zusammen. Es ist eine schlechte Arzneiform wegen ihrer Unhaltbarkeit. Man hat sie deshalb häufig in Extractform gebracht und bedient sich desselben statt der Tinctur nach einem durch

Wägen ermittelten Verhältniss. Dies Verfahren ist unerlaubt, allein schlechte Vorschriften sind auch unerlaubt. Mr.

Tinkal, syn. Borax, natürlicher.

Tinkalcit, Boraxkalk, nannte Kletzinsky<sup>1)</sup> ein dem Boronatrocalcit ähnliches Mineral von der Westküste Afrikas, welches in rundlichen, weisslichen, im Innern faserigen Knollen vorkommt, von 1,92 specif. Gewicht. Nach Kraut<sup>2)</sup> ist dieses Mineral identisch mit Boronatrocalcit, und seine Zusammensetzung  $\text{NaO} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{BO}_3 + 15\text{HO}$  ( $\text{NaO} \cdot 2\text{BO}_3 + 10\text{HO} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{BO}_3 + 5\text{HO}$ ). Kraut nimmt an, dass auch die als Tiza, Rhodicit, Hydroboracit, Boracalcit und Hayesin bezeichneten Mineralien Boronatrocalcit seien. Fe.

Tinte, syn. Dinte (s. 2. Aufl., Bd. II, 3, S. 470).

Tirolit, Kupferschaum, Kupaphrit, prismatischer Euchlorglimmer, prismatischer Euchlormalachit, Copper Froth, Zusammensetzung  $= (5\text{CuO} \cdot \text{AsO}_5 + 10\text{HO}) + \text{CaO} \cdot \text{CO}_2$  nach F. v. Kobell's<sup>3)</sup> Analyse des von Falkenstein in Tirol, bildet undeutliche orthorhombische, parallel der Basis vollkommen spaltbare tafelförmige Kryställchen, nierenförmige, traubige Gestalten mit strahliger und stengliger Absonderung, oder findet sich derb mit blättrig strahliger Absonderung und als Anflug, ist licht apfel- oder spangrün, in das Himmelblaue geneigt, mehr oder weniger durchscheinend, auf den Basis- und den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, sehr milde, in dünnen Blättchen biegsam, hat blassgrünen Strich, die Härte  $= 1,0$  bis  $1,5$  und das specif. Gewicht  $= 3,0$  bis  $3,1$ . Im Kolben erhitzt decrepetirt er stark, giebt Wasser und wird schwarz, vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er ruhig zu einer schwarzen Schlacke, Arsengeruch entwickelnd, mit Soda giebt er eine unvollkommen geflossene Masse, welche weisse metallische Körnchen einschliesst; in Säuren ist er mit Brausen auflöslich, in Ammoniak gelöst hinterlässt er einen weissen Rückstand, welcher kohlenzaurer Kalk ist. Das Mineral findet sich an verschiedenen Orten als Zersetzungsproduct kupferhaltiger Minerale. K.

Titan<sup>4)</sup>, Titanium. Ein zu den Metallen gehörendes Element. Rose hatte es zu 24,1 bestimmt (vergl. Atomgewichte 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 105). Aequivalentgewicht  $= 25,18$  oder  $314,7$  (Isidor Pierre); Zeichen: Ti. Ein englischer Geistlicher William Gregor entdeckte dieses Metall 1789 bei Untersuchung eines bei Menachan in Cornwall aufgefundenen Minerals des Menachanits; Kirwan gab dem neuen Metalle den Namen Menachin. Klaproth entdeckte 1795 ein neues Metall in dem Rutil und bezeichnete dasselbe als Titan, fand jedoch

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1859, S. 870. — <sup>2)</sup> Archiv. d. Pharm. Bd. CXII, S. 25. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 253.

<sup>4)</sup> Literatur: Gregor, Crell. Annal. 1791, Bd. I, S. 40 u. 103. — Klaproth, Beiträge, Bd. I, S. 233 u. 245; Bd. II, S. 222 u. 226; Bd. IV, S. 153. — Vauquelin u. Hecht, Journ. des mines, T. XV, p. 20. — Vauquelin, Journ. de chim. T. LXVI, p. 345. — Wollaston, Phil. Transact. 1828, p. 17 u. 400. — Isid. Pierre, Journ. für prakt. Chem. Bd. XLII, S. 65. — H. Rose, Annal d. Phys. u. Chemie Bd. LXII, S. 119. Th. Scheerer, das. Bd. LXIV, S. 489. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 34; Bd. LXXIV, S. 212.

bei einer spätern Untersuchung, 1797, dass das von Gregor entdeckte Menachin identisch damit sei. Um die Darstellung des Titans und seiner Verbindungen haben sich besonders Berzelius, Wöhler und H. Rose verdient gemacht.

Das Titan gehört zu den selten vorkommenden Metallen; es findet sich niemals gediegen. Die wichtigsten Titan enthaltenden Mineralien sind Rutil, Brookit, Anatas, welche sämmtlich aus Titansäure bestehen, sowie das Titaneisen der Hauptsache nach aus Titanoxyd und Eisenoxyd bestehend. Ausserdem tritt das Titan noch als Beimengung in verschiedenen anderen Mineralien auf. Die Angabe von Rees, wonach die Nebennieren und das Blut des Menschen Titan enthalten sollen, wurde von Marchand widerlegt. Dagegen fand O. Henry<sup>1)</sup> die Angaben Mazade's<sup>2)</sup> bestätigt, dass geringe Mengen von Titan in dem Mineralwasser von Neyrac (Dep. d'Arèche) enthalten seien.

Zur Darstellung des metallischen Titans erhitzt man, nach Berzelius und Wöhler, Fluortitankalium und Kalium in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe. Die Reduction erfolgt unter lebhafter Feuererscheinung. Man übergiesst die erkaltete Masse mit viel kaltem Wasser, schlämmt die leichteren Titansäure enthaltenden Theile ab und wäscht das schwere graue Pulver mit lauem Wasser aus.

Das so erhaltene Titan ist ein dunkelgraues unkrySTALLINISCHES Pulver; unter dem Mikroskope zeigt sich dasselbe als eine aus zusammengepressten Klumpen bestehende Masse, welche vollkommenen Metallglanz und die Farbe des Eisens besitzt. Deville<sup>3)</sup> beobachtete die Bildung von quadratischen Säulen. Das Titan schmilzt noch nicht bei Temperaturen, bei welchen das Platin bereits verdampft (Deville). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt dasselbe mit lebhaftem Glanze; in eine Flamme gestreut verbrennt es mit äusserst glänzenden sternförmigen Funken. Mengt man das Titan mit Kupferoxyd oder Mennige und erhitzt die Masse, so findet eine so lebhafte Verbrennung statt, dass die Masse aus der Röhre geschleudert wird. Erhitzt man das Titan in reinem Sauerstoffgase so verbrennt es augenblicklich mit blendendem blitzähnlichem Feuer; die gebildete Titansäure enthält alsdann eisengraue geschmolzene Kugeln von Titan eingeschlossen. In Chlorgas verbrennt das erwärmte Metall zu Titanchlorid. Das Titan zersetzt das Wasser schon bei 100° C. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Metall beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst; die farblose Lösung enthält wahrscheinlich Titanchlorür (Wöhler).

Junot stellte das metallische Titan auf elektrolytischem Wege dar durch Zersetzung einer Flüssigkeit, erhalten durch Auflösen von titansaurem Kali in kochender Schwefelsäure, Eindampfen bis zur teigartigen Consistenz und Ausziehen des Rückstandes mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron.

Gr.

**Titan, Erkennung und Bestimmung.** Die Titansäure so wie die neutralen titansauren Salze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Säuren namentlich in Chlorwasserstoffsäure und

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie Bd. LXII, S. 29. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXXIV, p. 952. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XL, p. 1034.



Schwefelsäure auf. Aus der Auflösung der Titansäure in den genannten Säuren wird dieselbe durch Kochen mit Wasser im ersten Falle nur unvollständig, im zweiten Falle aber vollständig gefällt. — Aetzende und kohlen saure Alkalien scheiden aus diesen Lösungen gleichfalls gallertartige weisse Niederschläge von Titansäurehydrat ab. — In der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der Titansäure, welche möglichst wenig freie Chlorwasserstoffsäure enthält, erzeugt Galläpfelaufguss einen orangefarbigem Niederschlag. — Blutlaugensalz erzeugt in der Lösung einen dunkelbraunen Niederschlag. — Metallisches Zinn färbt sich in einer Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung violettblau; ist die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich ein dunkel violetter Niederschlag ab (Titanoxyd?), welcher allmählig durch Aufnahme von Sauerstoff weiss wird. Die veilchenblaue Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser rosenroth, welche Färbung sich oft Tage lang unverändert erhält. Auf diese Weise lassen sich sehr geringe Mengen von Titansäure leicht nachweisen (v. Kobell). — Mit Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme anhaltend erhitzt giebt die Titansäure eine violette oder blaue Perle, deren Farbe in der äusseren Flamme verschwindet.

Das Titanoxyd ist schwarz und geht erst bei sehr hoher Temperatur an der Luft in weisse Titansäure über. Von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird dasselbe nicht angegriffen, Schwefelsäure aber löst es zu einer violetten Flüssigkeit auf. — Quantitativ bestimmt man das Titan in den meisten Fällen als Titansäure, bisweilen jedoch auch als Titanoxyd.

Bestimmung des Titanoxyds. Hat man das Titanoxyd aus seinen Auflösungen durch Ammoniak niedergeschlagen, so verwandelt es sich nach Verlauf von 24 bis 36 Stunden unter Wasserstoffentwicklung in Titansäure. Man kann nun entweder die Menge der letzteren bestimmen und daraus die des Oxydes berechnen, oder man kann nach Ebelmen <sup>1)</sup> die Menge des Titanoxydes aus der Menge des bei der Behandlung der Lösung mit Alkali entwickelten Wasserstoffes bestimmen. Zu dem Ende bringt man die TitanoxydLösung in eine graduirte vorher mit Quecksilber gefüllte Röhre, sperrt dieselbe durch Quecksilber ab und setzt Ammoniak hinzu. Wenn der anfangs braune Niederschlag vollkommen weiss geworden ist und sich in Titansäure verwandelt hat, sättigt man das Ammoniak mit einer Säure und bestimmt die Menge des entwickelten Wasserstoffgases, wobei natürlich die Feuchtigkeit, sowie die Temperatur und Dichtigkeit der Luft berücksichtigt und in Rechnung gebracht werden müssen.

Bestimmung der Titansäure. Man schlägt aus den sauren Auflösungen der Titansäure die letztere als Hydrat durch Ammoniak nieder, wobei ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden werden muss, da sonst leicht Spuren von Titansäure aufgelöst bleiben können. Nach dem Filtriren Auswaschen und Trocknen wird der Niederschlag in einem Platintiegel geglüht, wobei eine Lichterscheinung stattfindet, und darauf gewogen. Das Wägen muss gleich nach dem Erkalten in einem gut bedeckten Tiegel vorgenommen werden, um ein Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Wenn die Titansäure nach dem Füllen mit Ammoniak und Auswaschen wieder in Chlorwas-

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX. p. 385

serstoffsäure aufgelöst werden soll, wie dies der Fall ist, wenn sie noch von anderen Stoffen getrennt werden muss, so ist bei der Fällung jedes Erhitzen zu vermeiden, das Auswaschen darf nur mit kaltem Wasser geschehen und etwaiges Trocknen nur über Schwefelsäure vorgenommen werden. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man mit Chlorwasserstoffsäure keine klare sondern eine opalisirende Auflösung.

Man kann die Titansäure auch durch blosses Kochen aus ihrer Auflösung fällen, wenn dieselbe in Schwefelsäure aufgelöst ist. Zu diesem Zwecke muss die Lösung sehr verdünnt sein und darf nicht zu viel freie Säure enthalten. Das Kochen wird am besten in einer geräumigen Platinschale vorgenommen und muss ununterbrochen sehr lange fortgesetzt werden unter öfterer Erneuerung des verdampfenden Wassers. Die Titansäure wird auf diese Weise vollständig niedergeschlagen, lässt sich sehr gut filtriren und auswaschen, und wenn es nöthig ist von anderen Substanzen trennen. Diese Methode des Kochens ist auch dann anwendbar, wenn Titansäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen und das geschmolzene Salz mit sehr vielem Wasser behandelt und in Auflösung gebracht worden ist. Die Titansäure wird hier durch Kochen vollständig ausgefällt und enthält kein Kali; sie lässt sich gut filtriren, mit heissem Wasser vollständig auswaschen und ist nach dem Glühen ganz rein. Zweckmässig ist es, bei dem Glühen in den Tiegel etwas kohlensaures Ammoniak zu geben, um die Schwefelsäure leicht und vollständig zu verflüchtigen.

Wenn die bereits geglühte Titansäure noch nicht ganz rein ist, so kann man dieselbe zur Bestimmung der Menge der fremden Beimengungen im geschlämmten Zustande in einem grossen Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge kohlensauren Kalis oder kohlensauren Natrons mengen und glühen. Das Glühen muss jedoch sehr vorsichtig und allmählig bewerkstelligt werden, um keinen Verlust durch Spritzen zu erleiden. Das erhaltene titansaure Alkali wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige kohlensaure Alkali auflöst und saures titansaures Alkali ungelöst zurücklässt. Letzteres wird unter Vermeidung starken Erwärmens in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, worauf man aus der Auflösung die Titansäure, sowie die übrigen damit verbunden gewesenen Substanzen bestimmt. Da es sich bisweilen ereignet, dass sich das saure titansaure Alkali nicht in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so kann diese Methode des Aufschliessens nur in besonderen Fällen Anwendung finden.

Um die geglühte Titansäure löslich zu machen, kann man dieselbe auch mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt ist, erhitzen und die Lösung nachher verdünnen. Auf diese Weise können der Rutil sowie überhaupt alle in Säuren unlöslichen Verbindungen der Titansäure in Auflösung gebracht werden. Es ist jedoch hierzu unbedingt erforderlich, dass die Titansäure und die titansauren Verbindungen sich im Zustande möglicher Reinheit befinden. Man nimmt die Operation am besten in einer Platinschale vor und erwärmt so lange, bis ein Theil der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure verdampft ist. Ein hierbei etwa ungelöst bleibender Rückstand muss nach der Verdünnung mit Wasser von dem Gelösten getrennt und wiederholt mit Schwefelsäure behandelt werden.

In den meisten Fällen schliesst man die Titansäure und deren Ver-

bindungen am besten durch Schmelzen mit doppelt-schwefelsaurem Kali auf. Zum sicheren Gelingen des Aufschlusses muss das Material im Achat- oder Stahlmörser gepulvert und gebeutelt werden. Am sichersten schmilzt man in einem Platintiegel vorher die sechsfache Menge doppelt-schwefelsaures Kali, giebt das Pulver zu der erkalteten Masse und schmilzt dann wieder so lange, bis die Masse ruhig fliesst und das Pulver vollständig aufgelöst ist. Die geschmolzene Masse löst sich in einer grossen Menge kalten Wassers auf; aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen alle Titansäure ab.

Von den aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyden lässt sich die Titansäure leicht durch dieses Reagens trennen, da sie durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen wird. — Enthält die durch Kochen aus ihrer Auflösung niedergeschlagene Titansäure, wie dies bisweilen der Fall ist, geringe Mengen von Zinnoxid, so digerirt man den Niederschlag mit Schwefelammonium, wodurch das Zinn als Schwefelzinn in Auflösung kommt und durch Filtriren leicht getrennt werden kann.

Zur Trennung der Titansäure von den Metalloxyden, die nur aus neutraler oder alkalischer Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, kann folgende Methode eingeschlagen werden. Man versetzt die in der Regel saure Auflösung mit einer Lösung von Weinsteinsäure, wodurch die Fällung der Titansäure sowie der anderen noch in Lösung enthaltenen Oxyde durch Ammoniak verhindert wird, übersättigt hierauf mit Ammoniak und fügt Schwefelammonium hinzu, wodurch die Oxyde des Kobalts, Eisens, Zinks und Mangans als Schwefelmetalle gefällt werden, während die Titansäure in Auflösung bleibt. Während des Filtrirens muss man zur Verhütung der Oxydation des Schwefeleisens den Trichter sorgfältig bedeckt halten und nachher den Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auswaschen. Die auf dem Filter befindlichen Schwefelmetalle werden dann zur Trennung und Bestimmung der darin enthaltenen Metalle nach bekannten Methoden behandelt. Enthält das Filtrat ausser der Titansäure keinen fixen Bestandtheil mehr, so dampft man die Auflösung unmittelbar zur Trockne ab und glüht den trockenen Rückstand bei Luftzutritt so lange in einem tarirten Platintiegel, bis keine Gewichtsveränderung mehr erfolgt und die Kohle der Weinsteinsäure vollständig verbrannt ist, worauf das Gewicht der Titansäure bestimmt wird. Die gänzliche Verbrennung der Kohle gelingt am besten, wenn man den Platintiegel in die Muffel eines kleinen erhitzten Probirofens stellt, oder wenn man in den erhitzten Platintiegel vorsichtig einen Strom von Sauerstoffgas leitet. War aber die angewandte Weinsteinsäure durch Kalk verunreinigt, was bisweilen der Fall ist, so muss man die erhaltene Titansäure, wie bereits oben angegeben, mit saurem schwefelsauren Kali schmelzen, die geschmolzene Masse in vielem Wasser auflösen und die Titansäure durch Kochen niederschlagen, wobei die geringe Menge des schwefelsauren Kalks aufgelöst bleibt.

Bei Anwendung dieser Methode auf die Trennung der Titansäure von den Oxyden des Eisens bei den aus Titanoxyd und Eisenoxyd bestehenden in der Natur vorkommenden Verbindungen ist zu berücksichtigen, dass sich das Titanoxyd bei Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auf Kosten des Sauerstoffes des Eisenoxydes zu Titansäure oxydirt, so dass die Auflösung neben dieser in der Regel



Eisenoxyd und Eisenoxydul enthält. Um nun die relativen Mengen der beiden letzteren zu bestimmen und damit eine Controle für die Menge des in der Verbindung enthaltenen Titanoxydes zu haben, muss die Analyse mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung ausgeführt werden. Beide gewogenen Mengen werden im geschlammten und getrockneten Zustande in zwei mit Glasstöpseln luftdicht verschliessbaren Gläsern mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wobei sich die Verbindung bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand auflöst, welcher aus unreiner Titansäure besteht. Zur einen Auflösung setzt man nun eine Auflösung von Natriumgoldchlorid, filtrirt das gefällte Gold ab, wäscht aus und berechnet aus dem Gewichte desselben die Menge des vorhandenen Eisenoxyduls. Hierauf löst man das gewogene Gold in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht dieselbe, wägt und zieht das Gewicht von dem Gewichte der angewandten Substanz ab. Zu der andern Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, wodurch in Folge der Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul ein Niederschlag von Schwefel entsteht. Dieser wird auf einem gewogenen Filter gewogen und dann verbrannt, wobei die geringe Menge der unreinen Titansäure zurückbleibt, welche man dem Gewichte nach bestimmt und sowohl von dem Gewichte des Schwefels als auch von dem der angewandten Substanz in Abzug bringt. Das Filtrat von dem Schwefel wird mit Weinsteinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und aus demselben durch Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen gefällt. Letzteres wird nach dem Filtriren und Auswaschen durch Salpetersäure in Eisenoxyd übergeführt und als solches bestimmt; aus dem Gewichte des letzteren berechnet man die Menge des darin enthaltenen Eisens. Mit der so gefundenen Menge des Eisens muss die übereinstimmen, welche in dem berechneten Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten ist. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge der Titansäure.

Man kann auch die Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Baryt in der Kälte behandeln, wodurch Titansäure und Eisenoxyd gemeinschaftlich niedergeschlagen werden, während Eisenoxydul gelöst bleibt. Letzteres wird in Eisenoxyd übergeführt und als solches bestimmt, das Gemenge von Titansäure und Eisenoxyd aber in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die erhaltene Lösung zur Ueberführung des Eisenoxyds in Oxydul mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Titansäure durch kohlensauren Baryt gefällt, nachdem aller überschüssige Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist.

Nach Mosander<sup>1)</sup> kann man bei der Analyse der Verbindungen des Titanoxyds mit den Oxyden des Eisens auch folgendes Verfahren einschlagen. Eine gewogene Menge der geschlammten und getrockneten Verbindung wird in einem Porcellanschiffchen, welches in eine Porcellanröhre eingeführt wird, so lange in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas geglüht als noch Wasserbildung erfolgt, was sich an einem der Porcellanröhre angefügten Glasröhrchen leicht erkennen lässt. Diese Operation nimmt unter Umständen 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Nach dem Erkalten wiegt man wiederum und findet aus

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chemie Bd. XIX, S. 211.

dem Gewichtsverluste die Menge des fortgegangenen Sauerstoffes, welcher letztere lediglich von den Oxyden des Eisens herrührt, da das Titanoxyd nicht durch Wasserstoff reducirt wird. Bei Behandlung des gewogenen Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure löst sich das Eisen auf, während das Titanoxyd zurückbleibt. Um die letzten Antheile des Eisens auszuziehen, muss man zum Schlusse die Masse längere Zeit mit stärkerer Säure in der Wärme digeriren. Bisweilen hinterlässt indessen die Lösung, aus welcher man das Eisenoxyd ausgefällt hat, beim Abdampfen und Glühen einen geringen in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand, welcher aus einem Gemenge von Titansäure und Kieselsäure besteht. — Das nach diesem Verfahren abgeschiedene Titanoxyd ist niemals ganz rein; man löst dasselbe durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, wobei bisweilen ein Rückstand von Kieselsäure bleibt. Die saure Auflösung verdunstet man zur Verjagung des grösseren Theiles der überschüssigen Schwefelsäure, löst den Rückstand in Wasser und behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, um etwa vorhandenes Zinn zu fällen. Das Filtrat des Schwefelzinns wird mit Weinsteinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und durch Schwefelammonium von geringen Mengen von Eisen und Mangan befreit, worauf alsdann die Titansäure auf bekannte Weise bestimmt wird.

Zur Trennung der Titansäure von Eisenoxyd ist, nach Stromeyer<sup>1)</sup>, die von Chancel zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde empfohlene Methode sehr vortheilhaft. Man löst hiernach das Gemenge beider in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, neutralisirt die Flüssigkeit fast vollständig mit kohlensaurem Natron, verdünnt mit etwas Wasser und setzt in der Kälte einen geringen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zu. Nachdem sich die Flüssigkeit in Folge der Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul vollständig entfärbt hat, erhitzt man so lange bis keine schweflige Säure mehr entwickelt wird. Hierbei wird die Titansäure im reinen Zustande niedergeschlagen, während alles Eisen in Auflösung bleibt.

Die Trennung der Titansäure von Zirconerde lässt sich gleichfalls nach der Stromeyer'schen Methode bewerkstelligen. Von den Oxyden des Cers trennt man die Titansäure am besten dadurch, dass man in die chlorwasserstoffsäure Lösung, die nicht zu viel freie Säure enthalten darf, schwefelsaures Kali legt, wodurch sich die Ceroxyde abscheiden, während die Titansäure in Lösung bleibt. Die Trennung der Titansäure von der Yttererde kann durch kohlensauren Baryt bewerkstelligt werden, wobei die Yttererde aufgelöst bleibt; man kann indessen auch das Gemenge beider in Schwefelsäure auflösen und die Titansäure durch Kochen ausfällen. — Die Trennung der Titansäure von der Beryllerde und Thonerde geschieht ebenfalls durch Kochen der schwefelsauren Auflösung. — Um die Titansäure von Magnesia zu trennen kann man sich ebenfalls der Methode des Kochens bedienen. Uebrigens ist auch die Methode der Fällung der Titansäure durch kohlensauren Baryt aus der Lösung in Chlorwasserstoffsäure anwendbar. — Von Kalk, mit welchem die Titansäure zusammen in dem Spheu oder Titanit vorkommt, trennt man dieselbe durch Fällen mit Ammoniak. Die gefällte Titansäure muss zur Verhütung der Bildung

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 127.

von kohlensaurem Kalk während des Filtrirens gegen den Luftzutritt bewahrt werden, was wegen der voluminösen Beschaffenheit des Niederschlages grosse Schwierigkeit bietet. Man geht daher in den meisten Fällen sicherer, die Titansäure aus der Lösung in Schwefelsäure durch Kochen zu fallen. — Die Trennung der Titansäure von Baryt und Strontian wird sehr leicht auf die Weise ausgeführt, dass man die beiden letzteren aus der Chlorwasserstoffsäurelösung durch Schwefelsäure fällt. Man kann auch die Titansäure durch Ammoniak ausfällen.

Zur Trennung der Titansäure von den Alkalien kann man, wenn die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure löslich ist, die Titansäure durch Ammoniak niederschlagen. Ist die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure unlöslich, so muss dieselbe in einer Platinschale durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, wobei man das Erhitzen so lange fortsetzt, bis ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt ist. Die Masse löst sich nach dem Erkalten in Wasser auf; ein etwa ungelöst bleibender Rückstand wird von Neuem mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Hierauf fällt man die Titansäure entweder durch Kochen oder durch Zusatz von Ammoniak. — Eine andere Trennungsmethode besteht darin, dass man die in verdünnten Säuren unlösliche Verbindung in möglichst fein vertheiltem Zustande mit der fünffachen Menge reinen Chlorammoniums in einem Platintiegel mengt und das Gemenge bis zur Verflüchtigung des Ammoniaksalzes glüht. Hierbei verwandelt sich das Alkali in Metallchlorid, während die Titansäure unverändert bleibt. Das Glühen mit Salmiak wird so lange wiederholt, bis der Tiegelinhalt ein constantes Gewicht zeigt. Aus der durch den Eintritt des Chlors an die Stelle des Sauerstoffes bedingten Gewichtszunahme lässt sich der Gehalt der Verbindung an Titansäure und Alkali berechnen. Die Menge der Titansäure ergibt sich aus der Differenz des Chloralkalimetalles mit der ursprünglich angewandten Substanz. Hierbei scheint sich eine Spur von Titanchlorid zu verflüchtigen; auch eine Spur von Chloralkalimetall kann sich bei zu starkem Erhitzen verflüchtigen. Man kann auch nach dem Glühen den Rückstand zur Controle mit Wasser behandeln, wobei die Titansäure ungelöst zurückbleibt und nach dem Filtriren und Auswaschen ihrem Gewichte nach bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung kleiner Titansäuremengen in Silicaten verfährt man, nach Th. Scheerer<sup>1)</sup>, in folgender Weise. Wenn man das Silicat auf bekannte Weise durch Säuren oder kohlensaures Alkali aufgeschlossen und mit Ammoniak gefällt hat, so befindet sich der grösste Theil der Titansäure in diesem Niederschlage neben Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxydul, der kleinere bei der Kieselsäure. Letztere wird auf bekannte Weise mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt und der dabei bleibende Rückstand mit jenem zuvor geglühten Niederschlage vereinigt. Dieses Gemenge wird mit einer zu ihrer Lösung hinreichenden Menge doppelt-schwefelsauren Kalis zusammengeschmolzen, bis die überschüssige Schwefelsäure zum grössten Theile entfernt ist. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und erhält hierbei, wenn die Operation richtig geleitet wurde und keine Kieselsäure

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 178.



mehr vorhanden ist, eine vollkommen klare Lösung. Man verdünnt dieselbe stark, leitet so lange Schwefelwasserstoff hindurch, bis alles Eisenoxyd in Oxydul übergeführt ist, und erhält dieselbe alsdann, ohne vorher zu filtriren, unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure eine halbe Stunde lang im Kochen. Die Titansäure wird hierbei allmählig ausgefällt, während die übrigen Substanzen vollständig gelöst bleiben. *Gr.*

**Titanbromid**,  $\text{TiBr}_2$ ; von Duppá<sup>1)</sup> entdeckt. Man erhält diese Verbindung, wenn man über ein bis zur Rothgluth erhitztes Gemenge von Kohle und Titansäure Bromdampf leitet. Das Titanbromid destillirt dabei als eine rothe Flüssigkeit ab, welche in der Vorlage zu einer Krystallmasse erstarrt. Um die Verbindung von überschüssigem Brom zu befreien destillirt man dieselbe mit einem Ueberschusse von Quecksilber. Das reine Titanbromid bildet eine bernsteingelbe Masse von schön krystallinischer Structur; es hat ein specif. Gewicht von 2,6, schmilzt bei  $39^\circ\text{C.}$  und siedet bei  $230^\circ\text{C.}$  Es zieht leicht Feuchtigkeit an und zerfällt, mit Wasser in Berührung, in Bromwasserstoff und Titansäure. *Gr.*

**Titanocerit** nennt Laugier<sup>2)</sup> ein titanhaltendes Ceriterz, von der Küste von Coromandel: es enthält 31,5 Ceroxydul, 15,1 Eisenoxyd, 8,0 Titansäure, 19,0 Kieselerde, 8,0 Kalk, 6,0 Thonerde, 1,2 Manganoxyd, 11,0 Wasser. Das Mineral ist schwärzlich braun, hat glasigen muschligen Bruch; es wird von Säuren und Alkalien angegriffen; es verliert beim Erhitzen alles Wasser, nimmt aber Sauerstoff auf (indem das Ceroxydul sich höher oxydirt), daher es nur etwa  $1\frac{1}{4}$  Proc. im Gewicht abnimmt. *Fe.*

**Titanchloride.** Mit Sicherheit sind bis jetzt zwei Verbindungen des Titans mit Chlor bekannt, das Titansesquichlorid und das Titanchlorid. Die Lösung des metallischen Titans in Chlorwasserstoffsäure enthält nach Wöhler möglicherweise ein Titanchlorür:  $\text{TiCl}$ .

### Titansesquichlorid.

**Anderthalb-Chlortitan.** Von Ebelmen entdeckt<sup>3)</sup>. Zusammensetzung:  $\text{Ti}_2\text{Cl}_3$ .

Die Verbindung bildet sich durch Einwirkung von Wasserstoff auf Titanchlorid bei hoher Temperatur. Zur Darstellung des Titansesquichlorids lässt man sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Wasserstoffgas in den Tubulus einer Retorte eintreten, worin sich das Titanchlorid befindet, so dass das Gasleitungsrohr in die Flüssigkeit eintaucht. Mit dem Halse der Retorte verbindet man eine Glas- oder Porcellanröhre (im ersteren Falle unwickelt man die Röhre zweckmässig mit Kupferblech), welche horizontal in einem Ofen liegt und zum grossen Theile noch über denselben hinausragt; das Ende dieser Röhre mündet in eine zur Aufnahme des unzersetzt durch die Röhre gehenden Chlorids bestimmte tubulirte Vorlage. Sobald der Apparat ganz mit

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 353; Chem. Centralbl. 1856, S. 290. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXVII, p. 34. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 385.

Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Röhre zum Rothglühen und erwärmt alsdann die Retorte gelinde, worin sich das Chlorid befindet. Das gebildete Titansesquichlorid setzt sich da in der Röhre an, wo dieselbe aus dem Ofen heraustritt. Der Process ist beendigt, wenn alles Titanchlorid aus der Retorte verflüchtigt ist. Man erhitzt alsdann den aus dem Ofen hervorragenden Theil der Röhre unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoffgas gelinde, um alles unzersetzte Titanchlorid in die Vorlage zu treiben, und lässt alsdann das Sesquichlorid in dem Wasserstoffstrome erkalten (Ebelmen).

Das so erhaltene Product bildet sehr glänzende dunkelviolette Schuppen. Beim Erhitzen auf einer Porcellanschale unter Luftzutritt stösst es Dämpfe von Chlorid aus und hinterlässt Titansäure; an der Luft zerfliesst dasselbe und zersetzt sich allmählig in Titansäure und Chlorwasserstoffsäure. In Wasser löst sich das Titansesquichlorid mit violettrother Farbe; auch diese Lösung entfärbt sich allmählig unter Abscheidung von Titansäure. Aus der wässerigen Lösung schlagen Alkalien und kohlensaure Alkalien dunkelbraunes Titansesquioxhydhydrat nieder; dieselbe Wirkung hat Schwefelammonium; Schwefelwasserstoff bewirkt keine Veränderung. Die Lösung des Titansesquichlorids ist ein äusserst kräftiges Reductionsmittel; sie reducirt die edlen Metalle aus ihren Lösungen, verwandelt Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze in Oxydulsalze und scheidet beim Erhitzen aus schwefliger Säure Schwefel ab (Ebelmen).

Eine violettrothe Auflösung von Titansesquichlorid entsteht auch, nach v. Kobell, wenn man eine Lösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure mit Silberpulver kocht oder digerirt.

### Titanchlorid.

Titanbichlorid, Titansuperchlorid, Zweifach-Chlor-titan. Zusammensetzung:  $\text{TiCl}_2$ . Das Titanchlorid bildet sich beim Erhitzen von Titan oder Titanstickstoff in Chlorgas. Zur Darstellung desselben verfährt man in derselben Weise wie bei der Darstellung des Chlorsiliciums. Man mischt 4 Thle. sehr fein zerriebene Titansäure oder fein gepulverten und gebeutelten Rutil mit 1 Thl. Kienruss, knetet das Gemenge mit Oel zu einem Teige, aus welchem man haselnuss-grosse Kugeln formt, bestreut die letzteren mit Kohlenpulver und glüht sie bis zur Zersetzung des Oels in einem bedeckten Tiegel. Die so vorbereiteten Kugeln bringt man in eine glasierte Porcellanröhre oder in eine Retorte, erhitzt zum Glühen und leitet einen Strom von trockenem Chlorgas darüber. Das Titanchlorid geht als eine gelbliche Flüssigkeit in die abgekühlte Vorlage über, welche durch Schütteln mit Kupfer oder Quecksilber von überschüssigem Chlor befreit und hierauf rectificirt wird. Hat man zur Darstellung des Titanchlorids Rutil angewandt, so bildet sich gleichzeitig Eisenchlorid, von welchem das Titanchlorid leicht durch Abgiessen und nochmalige Destillation getrennt werden kann.

Das Titanchlorid ist im reinen Zustande eine farblose wasserhelle schwere Flüssigkeit, welche an der Luft starke weisse Nebel ausstösst. Das specif. Gewicht beträgt bei  $0^\circ\text{C}$ . 1,7609; die Flüssigkeit erstarrt noch nicht bei  $-25^\circ\text{C}$ .; der Siedepunkt liegt bei  $135^\circ\text{C}$ . Das specif. Gewicht des Dampfes beträgt 6,836 (Dumas). Das Titanchlorid besitzt einen stechend sauren Geruch. Es zieht allmählig Feuchtigkeit an

und erstarrt dadurch zu wasserhaltigem Chlorid, welches sich in einer grösseren Menge Wasser auflöst. Beim Vermischen des wasserfreien Titanchlorids mit Wasser findet die chemische Verbindung unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung statt, dass die Masse umhergeschleudert wird. Um eine klare wässrige Lösung des Chlorids zu erhalten, muss man dasselbe in kleinen Mengen unter sorgfältiger Vermeidung von Erhitzung in kaltes Wasser bringen. Beim Erhitzen und Verdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure Titansäure aus. Das Titanchlorid wird bei seinem Siedepunkte nicht durch Kalium zersetzt; leitet man aber den Dampf desselben über erhitztes Kalium oder Natrium, so erfolgt die Reduction des Titans unter Glühen und Wärmeentwicklung, so dass die Röhre an der betreffenden Stelle schmilzt (H. Rose).

Das Titanchlorid bildet analog dem Zinnchlorid eine Reihe interessanter Verbindungen.

**Titanchlorid-Ammoniak**,  $\text{TiCl}_2, 2\text{NH}_3$  (Wöhler),  $\text{TiCl}_2, 3\text{NH}_3$  (Persoz). Diese Verbindung entsteht, wenn man durch Kalihydrat getrocknetes Ammoniakgas über Titanchlorid leitet. Das Ammoniakgas wird unter heftiger Wärmeentwicklung absorbirt. Um das Titanchlorid vollständig mit Ammoniakgas zu sättigen muss man unter längerem Durchleiten die Masse öfters umrühren. Die Verbindung muss schnell in trockene gut verschlossene Flaschen gebracht und darin aufbewahrt werden. Zeigt die Verbindung, wenn man die Flasche nach einiger Zeit öffnet, noch Ammoniakgeruch, so ist sie vollständig mit Ammoniak gesättigt, stösst sie aber weisse Nebel aus, so muss dieselbe nochmals mit Ammoniak behandelt werden. Die Verbindung stellt nach H. Rose ein braunrothes nach Persoz ein blassgelbes Pulver dar, welches sich sehr leicht an der Luft zersetzt. Sie dient zur Darstellung von Stickstofftitan. In Wasserstoffgas geglüht giebt es eine gelbe Verbindung. — Beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre entwickelt die Verbindung anfangs Ammoniak, dann Chlorammonium und Chlorwasserstoffsäure, und liefert unter Zurücklassung von metallischem Titan ein gelblichweisses Sublimat, welches nach H. Rose eine Verbindung von Titanchlorid mit Chlorammonium ist. Diese Verbindung ist je nach der Bereitung bald nach der Formel  $3\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{TiCl}_2$ , bald nach der Formel  $3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{TiCl}_2$  zusammengesetzt; sie löst sich in Wasser auf.

**Titanchlorid-Cyanchlorid**,  $2\text{TiCl}_2 + \text{CyCl}$ . Von Wöhler<sup>1)</sup> entdeckt. Diese Verbindung wird dargestellt durch Einleiten von gasförmigem Cyanchlorid in Titanchlorid. Die Vereinigung findet unter starker Wärmeentwicklung statt. Die Doppelverbindung scheidet sich dabei als eine lockere gelbe krystallinische Masse aus. Sie fängt schon weit unter  $100^\circ\text{C}$ . an sich zu verflüchtigen und in klaren citronengelben Krystallen zu sublimiren. An feuchter Luft raucht dieselbe stark und wird milchweiss, indem sie den stechenden Geruch des Chlorecyans ausstösst. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung und Entwicklung von Chlorecyan aufgelöst; sie löst sich in erwärmtem Titanchlorid und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in Krystallen wieder aus. Die Verbindung absorbirt begierig Ammoniakgas und bildet damit eine tief orangenrothe Verbindung, welche an

<sup>1)</sup> Pharm. Centralbl. 1850, S. 81; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII. S. 219.



feuchter Luft weiss und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure gelöst wird.

**Titanchlorid-Cyanwasserstoff:**  $\text{TiCl}_2 + \text{HCy}$ , von Wöhler<sup>1)</sup> entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung giesst man wasserfreie Cyanwasserstoffsäure zu Titanchlorid. Hierbei steigt die Temperatur so hoch, dass ein Aufkochen der Flüssigkeit erfolgt, wobei sich eine gelbe pulverförmige Masse abscheidet. Wegen dieser heftigen Einwirkung empfiehlt Wöhler die Flüssigkeit auf  $0^\circ\text{C}$ . abzukühlen, oder die Blausäure in Gasform in das Titanchlorid einzuleiten, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet. Die überschüssige Blausäure destillirt man ab und sublimirt das Product, um es von Titanchlorid zu trennen, vorsichtig in den Retortenhals. — Der Titanchlorid-Cyanwasserstoff ist sehr flüchtig und sublimirt schon unter  $100^\circ\text{C}$ . Das Sublimat bildet glänzende citronengelbe Krystalle. Die Verbindung raucht schwach an der Luft, riecht stark nach Blausäure und zerfliesst allmählig an der Luft zu einer klaren dicken Flüssigkeit; in Wasser löst sich dieselbe unter starker Erhitzung. Leitet man den Dampf der Verbindung durch ein schwach glühendes Rohr, so überzieht sich die innere Wandung mit kupferrothem Stickstoffitan.

**Titanchlorid-Phosphorwasserstoff.** Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu reinem Titanchlorid getrocknetes Phosphorwasserstoffgas leitet. Das erstere verwandelt sich dabei nach vollständiger Sättigung in einen festen braunen an der Luft rauchenden Körper. In Berührung mit Wasser, wässriger Chlorsäure, Kali, Ammoniak oder den kohlensauern Salzen beider entweicht der Phosphorwasserstoff unter Aufbrausen. Gasförmiges Ammoniak treibt schon in der Kälte das Phosphorwasserstoffgas aus und verwandelt die braune Verbindung grösstentheils in Titanchlorid-Ammoniak (H. Rose). Wird das braune Pulver unter Abschluss der Luft erhitzt, so sublimirt unter Entwicklung von etwas Chlorwasserstoffsäuregas und Phosphorwasserstoffgas eine citronengelbe Substanz von der Zusammensetzung:  $(3\text{TiCl}_2 + \text{H}_3\text{P} \cdot 2\text{HCl})$ . Auch diese Verbindung entwickelt mit Wasser, Säuren und Alkalien Phosphorwasserstoffgas (H. Rose).

**Titanchlorid-Schwefelchlorür.** Diese Verbindung entsteht in Form von grossen gelben Krystallen, wenn man ein Gemenge von Titanchlorid und Chlorschwefel der Winterkälte aussetzt. — Eine ähnliche Verbindung entsteht auch nach H. Rose<sup>2)</sup>, wenn man Chlorgas über Zweifach-Schwefeltitan leitet; das letztere zerfliesst hierbei anfangs zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei Aufnahme einer grösseren Menge von Chlor zu einem undeutlich krystallinischen hellgelben Körper erstarrt, der bei gelinder Wärme schmilzt, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, sich unzersetzt sublimiren lässt und an der Luft starke weisse Nebel ausstösst. Die Verbindung enthält weniger als 1 Aeq. Schwefelchlorid auf 1 Aeq. Titanchlorid. Sie zerfliesst schnell an der Luft, und ihre wässrige Lösung enthält Titanoxyd, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. In verdünnter Salpetersäure löst sich die Verbindung unter Entwicklung rother Dämpfe auf; von rauchender Salpetersäure wird dieselbe in eine dicke weisse in Wasser lösliche Masse verwandelt (H. Rose).

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 226; Pharm. Centralbl. 1850, S. 428. — <sup>2)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLII, S. 527.

Von W. Henke<sup>1)</sup> sind Verbindungen von Titanchlorid mit Acetonitril, Capronitril, Benzonitril und Propionitril dargestellt worden.

Gr.

### Titaneisen, syn. Titaneisenerz.

Titaneisenerz, Titaneisen, Titanerz, Titaneisenstein, Mänakeisenstein, Mänakan, Mänakanit, Eisentitan, Kibdelophan, Hystatit, Ilmenit, Washingtonit, Crichtonit, Titaneisen aus Gastein, axotomes Eisenerz, Schwarztitanerz, Craitonite, *Crichtonite*, *Fer oxydulé titané*, *Fer titané*, *Fer oxydulé titanifère*, *Titaniferous oxydulated Iron*, *Ferro titanato*, ein sehr vielfach untersuchtes Mineral (wie die in Rammelsberg's Handbuch der Mineralchemie S. 408 zusammengestellten Analysen zeigen), welches Eisenoxyd, Eisenoxydul und Titansäure ergab, dessen Formel aber nicht mit Sicherheit festgestellt ist, indem darüber zweierlei Ansichten einander gegenüberstehen. Mosander<sup>2)</sup> nämlich hält dasselbe für bestehend aus Eisenoxyd und titansaurem Eisenoxydul,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$ , während Fuchs<sup>3)</sup> und H. Rose<sup>4)</sup> dasselbe aus Eisenoxyd und Titanoxyd in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt und der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Ti}_2\text{O}_3$  entsprechend ansehen, weil das Titaneisenerz, wie G. Rose<sup>5)</sup> zuerst zeigte, mit dem Eisenglanz isomorph ist. C. Rammelsberg<sup>6)</sup> hält dagegen die erstere Ansicht für die richtige, weil häufig die Titaneisenerze noch etwas Magnesia enthalten, worin er den Beweis sieht, dass Eisenoxydul in dem Mineral enthalten sein müsse. Er fand auch<sup>7)</sup>, dass ein Titaneisenerz von Layton's Farm in New-York kein Eisenoxyd enthält, sondern nur nach der Formel  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  zusammengesetzt ist. Dasselbe hat das specif. Gewicht = 4,29 bis 4,31.

Das Titaneisenerz, auch Ilmenit im Allgemeinen nach einer durch schöne Krystalle ausgezeichneten Ilmenit genannten Varietät von Miask am Ilmensee benannt, krystallisirt hexagonal und rhomboëdrisch-hemiëdrisch, isomorph mit Eisenglanz, ist deutlich spaltbar, parallel dem Rhomboëder  $R = 85^\circ 58'$  und der Basisfläche  $OR$ , bildet auch Zwillinge nach  $OR$ . Die Krystalle sind mehr oder weniger tafelförmig, auf- und eingewachsen, verwachsen zu Aggregaten mit schaaliger oder körniger Absonderung; ausserdem findet es sich dicht, derb und eingesprenkt, oder auch in losen Körnern und als Sand (als Titaneisensand, Titansand, sandiges Titaneisenerz). Es hat muschligen bis unebenen Bruch, ist eisenschwarz bis stahlgrau, vollkommen oder unvollkommen metallisch glänzend, undurchsichtig, hat schwarzes Strichpulver (das von C. Rammelsberg analysirte eisenoxdydfreie von Layton's Farm bräunlichschwarzes), ist mehr oder weniger magnetisch, hat die Härte = 5,0 bis 6,0 und das specif. Gewicht = 4,6 bis 5,0. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar oder rundet sich in der Reductionsflamme etwas an den Kanten ab (das von Uddewalla in Schweden ist nach Plantamour<sup>3)</sup> schmelzbar), reagirt mit den Flüssen

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 272 u. 280; Chem. Centralbl. 1858, S. 568. — <sup>2)</sup> Vet. Ac. Handl. 1829, S. 220; Pogg. Annal. Bd. XIX, S. 211. — <sup>3)</sup> Hausmann's Min. Bd. II, S. 231. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 128. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. IX, S. 286. — <sup>6)</sup> Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 408. — <sup>7)</sup> Ebendas. S. 409. — <sup>8)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 302.

auf Eisen; die Phosphorsalzperle wird in der inneren Flamme roth oder braunroth und nach der Behandlung auf Kohle mit Zinn violett, zeigt mit Soda und Salpeter häufig Manganreaction. Das feine Pulver ist in Salzsäure mehr oder weniger leicht löslich, Titansäure zurücklassend. Die Auflösung ist meist gelb gefärbt und enthält dann Eisenoxyd und Eisenoxydul. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Lösung dunkelblau, welche Färbung durch Zusatz von Wasser verschwindet, indem Titansäure ungelöst bleibt. In Wasserstoff geglüht verliert es um so mehr an Gewicht, je reicher es an Eisenoxyd ist. Der sogenannte Iserin von der Iserwiese am Riesengebirge in Böhmen wurde vom Titaneisenerz getrennt, weil die undeutlichen Körner desselben tesserale Gestalten vermuthen liessen, daher von Mohs<sup>1)</sup> hexaëdrisches Eisenerz genannt. Es ist wahrscheinlich, dass wie das Titaneisenerz als hexagonales Titaneisenerz sich zum Eisenglanz oder Hämatit verhält auch tesserales Titaneisenerz in demselben Verhältnisse zum Magneteisenerz sich verhalten kann, wie A. Knop's<sup>2)</sup> Analyse eines octaëdrisch krystallisirten zum Magneteisenerz gerechneten Minerals aus dem Nephelindolerit von Meiches im Vogelsberge zeigte, welches um 25 Proc. Titansäure enthält. Dasselbe kann daher als Eisenoxoxydul betrachtet werden, worin die Titansäure in gleicher Weise vorkommt wie im Titaneisenerz.

K.

Titaneisensand s. Titaneisenerz.

Titaneisenstein s. Titaneisenerz.

Titanerz s. Titaneisenerz.

Titanerz, oktaëdrisches, syn. Pyrochlor.

Titanerz, peritomes, syn. Rutil.

Titanerz, prismatisches, syn. Titanit.

Titanerz, pyramidales, syn. Anatas.

Titanerze werden diejenigen Mineralspecies genannt, welche Titansäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten; dazu gehören zunächst die drei Species, welche nur Titansäure sind: der Rutil, Anatas und Brookit, das Titaneisenerz, der Perowskit, Titanit, Oerstedtit, Mosandrit, Polykras, Polymignit, Mengit, Warwickit, Rutherfordit, Yttrotitanit, Schorlamit, Tschefkinit und einige andere, von denen die Mehrzahl, der Perowskit =  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$  und Titanit =  $2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3) + \text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$  ausgenommen, keine bestimmte Formeln ergeben haben.

K.

Titanfluorid,  $\text{TiF}_2$ ; von Unverdorben entdeckt. Man erhält dasselbe durch Destillation eines Gemenges von Flussspath und Titansäure mit rauchender Schwefelsäure in einem Platinapparate. Die Verbindung stellt eine farblose rauchende Flüssigkeit dar. — Nach Berzelius erhält man die Verbindung auch durch Auflösen von Titansäure in Fluorwasserstoffsäure. Beim Abdampfen erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle von Titanfluorid abscheiden. Diese Krystalle zerfallen in Wasser in eine saure auflös-

1) Dessen Physiogr. S. 436. — 2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 348.



liche und in eine basische unlösliche Verbindung (Titanoxyfluorid). Das Titanfluorid bildet mit Fluormetallen Doppelverbindungen; siehe Titanfluorwasserstoffsäure. *Gr.*

**Titanfluorwasserstoff:**  $\text{HF} \cdot \text{TiF}_2$ . Diese Verbindung bildet sich bei der Zersetzung des krystallisirten Titanfluorids durch Wasser, sowie auch beim Auflösen des Titanoxyds in wässriger Fluorwasserstoffsäure (Berzelius). Sie ist eine Säure und giebt mit Basen neutralisirt Metalltitanfluoride oder Fluortitanmetalle von der Formel  $\text{KF} + \text{TiF}_2$ .

Ammonium-Titanfluorid,  $\text{NH}_4\text{F} + \text{TiF}_2$ , entsteht nach Berzelius, wenn man die wässrige Titanfluorwasserstoffsäure so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich die niederfallende Titansäure nicht wieder auflösen will. Beim Abdampfen erhält man die Verbindung in Form von glänzenden Schuppen. Erhitzt man diese Schuppen in einem Destillirapparat von Platin, so erhält man noch weit unter der Glühhitze ein Sublimat von Fluorammonium, während im Rückstand eine Verbindung bleibt, welche, nach Berzelius, wahrscheinlich nach der Formel  $\text{NH}_4\text{F} + 2\text{TiF}_2$  zusammengesetzt ist.

Blei-Titanfluorid bildet kleine farblose Krystalle von anfangs saurem dann süßem und schrumpfendem Geschmack, welche sich leicht und unzersetzt in Wasser lösen (Berzelius).

Calcium-Titanfluorid entsteht durch Auflösen von kohlen-saurem Kalk in Titanfluorwasserstoffsäure, und scheidet sich beim Abdampfen in säulenförmigen Krystallen ab, welche sich in säurehaltigem Wasser unzersetzt lösen, von reinem Wasser aber zersetzt werden unter Abscheidung eines weissen Pulvers (Berzelius).

Eisen-Titanfluorid:  $\text{Fe}_2\text{F}_3 + \text{TiF}_2$ . Man erhält diese dem Eisenoxyd entsprechende Verbindung durch Zusammenmischen der Lösungen der beiden einfachen Salze. Die gelbe wässrige Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten einen gelben Syrup und dann bei gelinder Wärme eine blassgelbe krystallinische Salzmasse, die sich nicht unzersetzt in Wasser löst (Berzelius).

Kalium-Titanfluorid,  $\text{KF} + \text{TiF}_2$ , entsteht nach Berzelius, wenn man die Fluortitanwasserstoffsäure so lange mit Kali versetzt, bis der Niederschlag nicht wieder verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in Schuppen aus, die beim Trocknen milchweiss und seidenglänzend werden. Nach Wöhler schmilzt man zur Darstellung dieser Verbindung den sehr fein zerriebenen Rutil in einem Platintiegel mit dem doppelten Gewichte kohlen-sauren Kalis zusammen, und löst die geschmolzene und gepulverte Masse in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter Fluorwasserstoffsäure auf. Hierbei scheidet sich das schwerlösliche Fluortitankalium bereits aus; man erhitzt die Flüssigkeit nöthigenfalls unter Zusatz von Wasser zum Sieden, bis sich das Salz wieder gelöst hat, und filtrirt sie nun heiss. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Fluortitankaliums in glänzenden Schuppen aus, so dass die ganze Flüssigkeit zu einem Magma gesteht. Man wäscht das Salz auf einem Filter mit kaltem Wasser aus, presst es zwischen Fliesspapier und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Nach dem Trocknen bildet es perlmutterglänzende Blätter. Es schmilzt in der Weissglühhitze ohne Zersetzung zu erleiden.

Kupfer-Titanfluorid entsteht durch Vermischen der Lösungen

der beiden einfachen Salze und bildet lange blassblaugrüne Nadeln; es löst sich in säurehaltigem Wasser unzersetzt (Berzelius).

Magnesium-Titanfluorid, wie das Vorige dargestellt, schießt beim freiwilligen Verdunsten in langen Nadeln an, welche einen bittern Geschmack besitzen, durch reines Wasser zersetzt werden und sich in säurehaltigem Wasser unzersetzt auflösen (Berzelius).

Natrium-Titanfluorid bildet undeutlich krystallinische Salzirinden und ist leichter löslich als die entsprechende Kaliumverbindung (Berzelius). Gr.

Titangranat, Rutilit. Als solcher wurde von C. H. Pfaff <sup>1)</sup> ein Granat beschrieben, der Titansäure enthält. Vielleicht ist dieses der von Damour untersuchte Titan-Olivin w. m. s. K.

Titangrün. Nach Lampadius <sup>2)</sup> und nach Elsner <sup>3)</sup> erhält man aus saurer Lösung von Titansäure in Salzsäure durch Füllen mit Blutlaugensalz eine schöne grüne Farbe; nach Elsner soll die Titansäure mit Salzsäure bei 50° bis 60° C. digerirt, dann mit gelöstem Blutlaugensalz versetzt und nun rasch zum Kochen erhitzt werden, wo sich dann ein schön grüner Niederschlag bildet, der unter 100° C. getrocknet wird.

Titanit, Spnen, prismatisches Titanerz, Gelb- und Braun-Menakerz, Titanspath, Titanschörl, Lederit, Grenoughit, Greenovit, Piktit, Spinellin, Brunon, *Séméline*, *Titane siliceo-calcaire*, *Sphène*, *Titane calcaréo-siliceux*, *Rayonnante en gouttière*, *Titanitic siliceous Ore.*  $2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$  nach den Analysen von Cordier <sup>4)</sup> des vom St. Gotthard, von Klaproth <sup>5)</sup> des aus dem Felberthale im Salzburgischen und des von Passau in Baiern, von Fuchs <sup>6)</sup> des von der Alpe Schwarzenstein im Zillerthale in Tirol, von H. Rose <sup>7)</sup> des aus dem Zillerthale in Tirol, von Brooks <sup>8)</sup> des von Passau in Baiern, von Rosales <sup>9)</sup> des von Arendal in Norwegen, von Delesse <sup>10)</sup> und Marignac <sup>11)</sup> des sogenannten Greenovit von St. Marcel in Piemont, von T. S. Hunt <sup>12)</sup> des sogenannten Lederit von Grenville in Canada, von Arppe <sup>13)</sup> des von Frugard in Finnland. Der Titanit krystallisirt klinorhombisch und bildet sehr verschiedenartige Combinationen, unter denen besonders tafelfartige und kurz prismatische das Prisma  $\infty P = 133^\circ 54'$  zeigen, welches in der Richtung der Hauptachse mehr oder weniger stark verkürzt erscheint und mit verschiedenen anderen Gestalten combinirt ist, wodurch rhombische, sechsseitige, achtseitige und oblonge Tafeln oder spatelförmige Krystalle hervorgehen, welche sehr häufig Berührungszwillinge, mit der unter  $85^\circ 6'$  gegen die Hauptachse geneigten Basisfläche erwachsen, oder Kreuzzwillinge dieses Gesetzes bilden und meist aufgewachsene Krystalle sind. Andere Krystalle zeigen vorherrschend

<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. f. Chem. Bd. XXI, S. 233. — <sup>2)</sup> Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. XIII, S. 458; Bd. XVI, S. 345. — <sup>3)</sup> Chem. techn. Mitthl. 1859 u. 1860, S. 46; Chem. Centralbl. 1861, S. 304. — <sup>4)</sup> J. d. Min. Bd. LXXIII, S. 70. — <sup>5)</sup> Dessen Beiträge Bd. V, S. 244 u. Bd. I, S. 251. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 319. — <sup>7)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 261. — <sup>8)</sup> Ebendas. Bd. LXII, S. 263. — <sup>9)</sup> Ebendas. Bd. LXII, S. 263. — <sup>10)</sup> Annal. des min. T. VI, p. 332. — <sup>11)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIV, p. 47. — <sup>12)</sup> Sill. Amer. Journ. T. XV, p. 442. — <sup>13)</sup> Analyser af Finsk. min. p. 34.

eine hintere Hemipyramide von  $136^{\circ}6'$ , combinirt mit der Basisfläche und einem hinteren Querhemida, welches mit der Basisfläche einen Winkel von  $60^{\circ}27'$  bildet. Diese Krystalle haben Aehnlichkeit mit der Combination eines stumpfwinkligen orthorhombischen Prisma mit einem scharfen Querdoma und sind meist eingewachsene. Die Spaltungsflächen sind meist nicht deutlich, der Bruch ist muschlig bis uneben. Der Titanit ist meist grün gelb oder braun seltener roth gefärbt, oft zweifarbig grün und an den Enden der Querachse braun, hat Glasganz, der bisweilen demantartig oder wachsartig ist, ist durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat die Härte = 5,0 bis 5,5 und das specif. Gewicht = 3,4 bis 3,6. Vor dem Löthrohre schmilzt er mit einigem Aufschwellen an den Kanten zu einem dunklen Glase, in Folge von etwas Eisengehalt, mit Borax giebt er ein gelbes Glas, mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme ein Glas, welches bei Zusatz von Zinn lila oder violett ist und den Titangehalt anzeigt. Das Pulver wird von Salzsäure schwierig von Schwefelsäure vollständig aufgelöst, wobei sich Gyps bildet. Am leichtesten wird er durch Fluorwasserstoffsäure zersetzt, welche sich mit dem feinen Pulver erhitzt wenn sie concentrirt ist. K.

**Titannitret** s. **Titannitrid** syn. **Stickstofftitan** (s. unter Stickstoffmetalle Bd. VIII, S. 303).

**Titan-Olivin**, titanhaltiger Olivin von Pfunders in Tirol, welcher von A. Damour <sup>1)</sup> untersucht wurde und kuglige Massen in einem serpentinartigen Talk bildet. Derselbe, im Aussehen an körnigen Granat erinnernd, ist bräunlichroth oder zimmetbraun, mit orangegelbem Pulver, ist in dünnen Splittern durchsichtig, ritzt Glas und wird von Quarz geritzt, hat das specif. Gew. = 3,25, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, leuchtet bei Rothglühhitze und zerspringt in kleine Splitter. Mit Phosphorsalz giebt er ein Kieselskelett und zeigt schwache Titanreaction, mit Borax schwache Manganreaction. In Säuren wird das Pulver gelöst, Kieselsäure scheidet sich in weissen Flocken aus und nach dem Concentriren entsteht eine Gallerte. Das Mineral enthält auch fast 2 Proc. Wasser. K.

**Titanoxyde**. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit zwei Sauerstoffverbindungen des Titans: das Titanoxyd,  $Ti_2O_3$ , und die Titansäure,  $TiO_2$ . Die Existenz eines Titanoxyduls,  $TiO$ , ist wahrscheinlich.

### Titanoxydul

Obschon diese Verbindung noch nicht isolirt worden ist, so sprechen doch verschiedene Erscheinungen für ihre Existenz. Laugier beobachtete, als er mit Oel zu einem Teige angemachte Titansäure im Kohlentiegel einem mehrstündigen heftigen Gebläsefeuer aussetzte, die Entstehung einer aussen braunen im Inneren dichten aus kleinen blauschwarzen glänzenden Nadeln bestehenden Masse. — Beim Glühen von blosser Titansäure im Kohlentiegel erhielt Berzelius eine Masse, welche von einer kupferrothen krystallinischen Rinde umgeben war, im

<sup>1)</sup> Annal. des min. T. VIII, p. 90.



Uebrigen aber eine schwarze Farbe zeigte und einen grauen glänzenden Strich gab, sich in keiner Säure löste und sich nur äusserst langsam beim Glühen an der Luft oxydirte. Möglicher Weise sind diese schwarzen Producte eine niedrigere Oxydationsstufe des Titans Titanoxydul  $\text{TiO}$ , möglicher Weise sind sie aber auch nur Gemenge von metallischem Titan mit Titansesquioxyd und Titansäure. — Berthier<sup>1)</sup> giebt an, dass die Titansäure, für sich im Kohlentiegel geglüht, nur 5 bis 6 Proc. Sauerstoff verliert; die dabei erhaltene schwarze Masse könnte daher vielleicht ein Gemenge von Titansäure mit Titanoxydul sein; sie giebt mit Phosphorsalz eine amethystrothe Färbung und löst sich in stärkeren Säuren mit weinrother Farbe auf. Mit 12 Proc. Kohle gelöst verliert die Titansäure 13 bis 16 Proc. und mit der doppelten Menge Kohle gemengt höchstens 20 Proc. Sauerstoff. — Ein anderer Grund für die Existenz eines Titanoxyduls liegt darin, dass Ammoniak aus der farblosen Lösung des metallischen Titans in Chlorwasserstoffsäure, welche, nach Wöhler, wahrscheinlich Titanchlorür,  $\text{TiCl}$ , enthält, einen schwarzen Niederschlag fällt, welcher aber unter Wasserstoffentwicklung sofort blau und nach kurzer Zeit weiss wird.

### Titanoxyd.

Titansesquioxydul, von Fuchs zuerst als Hydrat dargestellt. Formel:  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Das Titanoxyd findet sich in dem Titaneisen in Verbindung mit Eisenoxyd. — Im wasserfreien Zustande erhält man dasselbe, nach Ebelmen, wenn man trockenes Wasserstoffgas über zum Glühen erhitzte Titansäure leitet. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft erst in sehr hoher Temperatur zu Titansäure oxydirt. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure greifen das Titanoxyd nicht an; Schwefelsäure löst dasselbe zu einer violetten Flüssigkeit auf. — Das Titanoxydhydrat erhält man nach Fuchs, wenn man eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur von  $40^\circ$  bis  $50^\circ\text{C}$ . mit metallischem Kupfer digerirt, und die hierbei entstehende veilchenblaue Lösung in Ammoniakflüssigkeit giesst. Das Titanoxydhydrat fällt dann als dunkelbrauner Niederschlag zu Boden, während das gebildete Kupferchlorür aufgelöst bleibt. Statt des Kupfers kann man sich nach v. Kobell auch des aus Chlorsilber durch Zink reducirten metallischen Silbers bedienen. — Das Titanoxydhydrat entsteht ferner nach Ebelmen<sup>2)</sup>, wenn man eine Lösung von Titansesquichlorid durch Alkalien fällt. Der so erhaltene dunkelbraune Niederschlag wird unter Entwicklung von Wasserstoffgas nach und nach schwarz, blau und endlich weiss. Diese blaue Farbe rührt möglicher Weise von der Bildung eines titansauren Titanoxyduls her.

Von den Salzen des Titanoxyds kennt man bis jetzt eigentlich nur das Schwefelsäure-Salz. In der violetten Auflösung der Titanoxydsalze sowie der entsprechenden Chlorverbindung erzeugen die Alkalien dunkelbraune Niederschläge von Titanoxydhydrat, welche unter Entwicklung von Wasserstoff in Titansäure übergehen. Kohlensäure Alkalien bewirken gleichfalls braune Niederschläge von Titanoxydhydrat. Kohlensaurer Kalk fällt das Titanoxyd aus seiner

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. I, p. 374.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 73.

Auflösung in Chlorwasserstoffsäure vollständig. Schwefelwasserstoff bewirkt keine Veränderung, Schwefelammonium aber fällt braunes Titanoxydhydrat. — Die Auflösungen des Titanoxyds wirken in hohem Grade reducirend; aus Goldchloridlösung wird metallisches Gold, aus Silberoxydsalzen metallisches Silber niedergeschlagen, die Oxyde des Quecksilbers werden in Quecksilbermetall verwandelt; versetzt man eine Kupferoxydsalzlösung mit Titansesquichlorid, so wird weisses Kupferchlorür gebildet; Eisenoxyd wird in Eisenoxydul verwandelt (Ebelmen). — Mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, erhält man eine violette Perle.

### Titansäure.

Titanoxyd. Formel:  $\text{TiO}_2$ ; Hydrat:  $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{HO}$  (Delffs). Die Titansäure findet sich in der Natur krystallisirt als Rutil, Brookit und Anatas und bietet ein Beispiel von Trimorphie. Der Rutil krystallisirt in Säulen und Octaëdern des quadratischen Systems; häufig sind Zwillings- und Trillingskrystalle. Der Brookit krystallisirt in Gestalten, deren Grundform die gerade rhombische Säule ist. Der Anatas tritt zwar auch im quadratischen Systeme auf, allein in sehr spitzen Octaëdern, welche sich nicht auf die stumpferen des Rutils zurückführen lassen (s. d. Art.). Die Titansäure bildet sich beim Verbrennen des metallischen Titans an der Luft, beim Erhitzen der Stickstoffverbindungen des Titans an der Luft, beim Erhitzen von Titan mit oxydirenden Substanzen wie Mennige, Kupferoxyd, Salpeter und dergleichen. Die Titansäure entsteht ferner, wenn man über glühendes Cyanstickstoftitan einen Strom von Wasserdampf leitet.

Als Material zur Darstellung der reinen Titansäure bedient man sich des Rutils sowie der verschiedenen Varietäten des Titaneisens; im letzteren Falle kann man schon durch wiederholtes Kochen des gepulverten Minerals mit Chlorwasserstoffsäure einen grossen Theil des Eisens ausziehen. Nach H. Rose schmilzt man das sehr fein gepulverte und am besten gebeutelte Material mit 3 Thln. kohlsaurem Kali zusammen und behandelt das so erhaltene geschmolzene titansaure Kali mit kaltem Wasser. Hierdurch wird der Ueberschuss des Alkalis sowie Verbindungen des letzteren mit Kieselsäure, Mangansäure und Zinnsäure aufgelöst, während saures titansaures Kali gemengt mit Eisenoxyd, vielleicht auch etwas Zinnoxid ungelöst zurückbleiben. Der Rückstand wird so lange auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser anfängt milchig abzufließen, und dann in kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Unter den verschiedenen Methoden der weiteren Verarbeitung dieser Lösung auf reine Titansäure verdient die von Berthier<sup>1)</sup> jedenfalls den Vorzug. Hier-nach leitet man durch die stark mit Wasser verdünnte Lösung Schwefelwasserstoffgas, wodurch etwa vorhandenes Zinn gefällt wird; nachdem das Schwefelzinn abfiltrirt ist, setzt man so lange Ammoniak zu dem Filtrate, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser letztere enthält die Titansäure verunreinigt durch Schwefeleisen und möglicher Weise Schwefelmangan. Nachdem die Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendirt ist, welche jedenfalls stark nach Schwefelammonium riechen muss, durch Umschütteln und ruhiges Stehen vollkommen klar

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. L, p. 362.

geworden ist, decantirt man dieselbe und übergiesst den Niederschlag mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure, welche Schwefeleisen und Schwefelmangan vollständig auflöst, die Titansäure aber ungelöst zurücklässt, welche nun auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wird. — Man kann auch die Lösung in Chlorwasserstoffsäure so lange mit schwefligsaurem Ammoniak kochen, als noch eine Vermehrung des Niederschlages stattfindet; der letztere besteht dann nur aus Titansäure indem alles Eisen als Oxydul in Lösung bleibt. Der Niederschlag muss auf einem Filter unter Abschluss der Luft ausgewaschen werden, damit kein Eisenoxyd entstehen und gefällt werden kann (Berthier<sup>1</sup>).

Nach Wöhler<sup>2</sup>) erhält man eisenfreie Titansäure nach folgendem Verfahren. Man schmilzt sehr fein geriebenen Rutil in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der doppelten Menge kohlen sauren Kalis zusammen und löst die gepulverte Masse in einer Platinschale in verdünnter Fluorwasserstoffsäure auf. Hierbei scheidet sich alsbald das schwer lösliche Fluortitankalium in Krystallen aus. Um diese Verbindung in Lösung zu bringen, erhitzt man die Masse nöthigenfalls unter Zusatz von Wasser zum Sieden und filtrirt so heiss wie möglich. Hat man einen Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure vermieden, so kann man sich dazu gläserner Gefässe bedienen. Das beim Erkalten sich in glänzenden Krystallschuppen abscheidende Fluortitankalium wird auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Aus der heiss bereiteten Lösung dieses Salzes schlägt man durch Ammoniak weisses titansaures Ammoniak nieder, welches beim Glühen unter Ammoniakentwicklung und unter Verglimmen reine Titansäure liefert. — Dieses Verfahren eignet sich auch sehr gut zur Darstellung reiner Titansäure aus Titaneisen. Die durch Schmelzen mit kohlen saurem Kali erhaltene Masse wird in verdünnter Fluorwasserstoffsäure gelöst, wobei der grösste Theil des Eisens als Oxyd zurückbleibt. Nachdem alsdann das meiste Fluortitankalium auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die eisenhaltigen Mutterlaugen zur höheren Oxydation des Eisens mit Chlorwasser oder einem unterchlorigsauren Salze versetzt und dann mit verdünntem Ammoniak in der Kälte behandelt, wobei alles Eisenoxyd mit nur wenig Titansäure niederschlägt. Diesen Niederschlag filtrirt man rasch ab und schlägt alsdann durch Erhitzen des Filtrates titansaures Ammoniak nieder, welches durch Glühen in reine Titansäure übergeht (Wöhler).

Eine sehr reine Titansäure erhält man auch, wenn man eine Auflösung von Titanchlorid (siehe unter Titanchloride S. 853) mit Ammoniak fällt und den weissen Niederschlag von titansaurem Ammoniak glüht. — Nach H. Rose kann man zur Darstellung der Titansäure auch so verfahren, dass man das fein gepulverte und geschlämmte Mineral in einem hessischen Tiegel mit Schwefel zusammenschmilzt, wobei sich unter Entwicklung von schwefliger Säure Schwefeleisen bildet, während die vorhandene oder bei Anwendung von Titaneisen erst entstehende Titansäure nicht verändert wird. Das Schwefeleisen zieht man durch Chlorwasserstoffsäure aus. Ist die so erhaltene Titansäure noch immer mit Eisenoxyd verunreinigt, so erhitzt man dieselbe in einem Strome

<sup>1</sup>) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 85.

<sup>2</sup>) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 212; Pharm. Centralbl. 1850. S. 25.



von Schwefelwasserstoffgas, wodurch alles Eisen in Schwefeleisen übergeführt wird und nachher durch Chlorwasserstoffsäure entfernt werden kann.

Delffs <sup>1)</sup> empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von Titansäurehydrat. Man schmilzt in einem eisernen Mörser gestossenen und geschlämmten Rutil mit dem dreifachen Gewicht kohlsauren Natrons zusammen, behandelt die geschmolzene Masse mit kaltem Wasser, und wäscht das durch Eisenoxyd verunreinigte saure titansaure Natron mit Wasser aus. Dieser Rückstand wird in gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung sehr allmähig um Erhitzen zu vermeiden mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt und der Niederschlag von eisenoxydhaltiger Titansäure mit Schwefelammonium geschüttelt, wodurch etwa vorhandenes Zinnoxid entfernt das Eisenoxyd aber in Schwefeleisen verwandelt wird. Nachdem der Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen ist, wird derselbe noch feucht mit wässriger schwefliger Säure behandelt, welche das Schwefeleisen auszieht, und hierauf mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Zur Darstellung von krystallisirter Titansäure leitet man den Dampf von Titanchlorid gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre. — Nach Ebelmen <sup>2)</sup> erhält man die Titansäure in langen Krystallnadeln, wenn man die amorphe Säure mit Phosphorsalz einer Ofentemperatur aussetzt, die etwas unterhalb der Temperatur eines Porcellanofens liegt.

Nach Deville und H. Caron <sup>3)</sup> lässt sich durch Zersetzung eines schmelzbaren titansauren Salzes namentlich des titansauren Zinnoxiduls mittelst Kieselsäure die Titansäure in der Form des Rutils krystallisirt erhalten.

Die wasserfreie Titansäure entsteht beim Erhitzen des Hydrates unter heftigem Erglühen der Masse. So erhalten stellt sie röthlich-bräunliche Stücke dar, welche in Glanz und Farbe dem Rutil um so ähnlicher sind, je höher die zur Darstellung angewandte Temperatur war. Die wasserfreie Titansäure ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar und völlig unlöslich in Wasser und Säuren ausgenommen die concentrirte Schwefelsäure. Wenn man sie im feingepulverten Zustande mit dieser Säure erhitzt bis zur Verjagung des Ueberschusses, so löst sich der Rückstand nach dem Erkalten in Wasser auf. Schmilzt man die wasserfreie Säure mit ihrem sechsfachen Gewichte sauren schwefelsauren Kalis, so erhält man eine klare gelbe Masse, welche sich beim Erwärmen mit Wasser vollkommen klar auflöst (Hermann).

Das Titansäurehydrat, wie es auf dem Wege der Fällung erhalten wird, ist ein weisses Pulver von 3,8 bis 3,93 specif. Gewicht, je nachdem es einer niedrigeren oder höheren Temperatur ausgesetzt war. Es nimmt beim Erhitzen vorübergehend eine gelbe Farbe an und erscheint beim Erkalten jedes Mal wieder weiss. Das durch Ammoniak gefällte und über Schwefelsäure getrocknete Titansäurehydrat zeigt nach H. Rose die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ , enthält aber stets etwas Ammoniak, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden

<sup>1)</sup> N. Jahrb. d. Pharm. Bd. VII, S. 291.

<sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXXII, p. 330; Pharm. Centralbl. 1851, S. 294.

<sup>3)</sup> Compt. rend. T. XLVI, p. 764; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 55.

kann und dessen reducirender Wirkung die beim Glühen eintretende Schwärzung zugeschrieben werden muss.

Das Titansäurehydrat löst sich leicht in Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn diese Säuren ziemlich stark verdünnt sind. Aus diesen stark verdünnten Auflösungen scheidet sich die Titansäure beim Kochen als ein zartes weisses Pulver aus. In diesem Zustande ist dieselbe nun gerade wie die wasserfreie Titansäure in Säuren völlig unlöslich, mit Ausnahme in concentrirter Schwefelsäure. Sie stimmt ferner darin mit der wasserfreien Säure überein, dass sie beim Erhitzen keine Feuerscheinung zeigt. Schwach erhitzt hat sie das specif. Gewicht 3,8 des Anatas, sehr stark geglüht das des Rutils: 4,2. Die Farbe erhält sich aber nach dem Erkalten unverändert weiss oder wird höchstens gelblich. Dieselbe Veränderung erleidet auch das durch Fällern mit Ammoniak erhaltene Titansäurehydrat, wenn man dasselbe mit heissem Wasser auswäscht, und wenn man dasselbe bei erhöhter Temperatur austrocknet. Aus diesem Grunde muss man bei der Darstellung des löslichen Titansäurehydrates jedes Erwärmen vermeiden.

Wegen dieses verschiedenen Verhaltens hat man wohl zwei isomere Modificationen der Titansäure angenommen und bezeichnet das durch Fällern mit Ammoniak erhaltene lösliche Hydrat als das Hydrat der  $\alpha$ -Titansäure, während das durch Kochen gefällte weisse Pulver als das Hydrat der  $\beta$ -Titansäure bezeichnet wird. Es ist indessen noch unentschieden, ob letztere wirklich ein Hydrat ist.

Kalium und Natrium reduciren die Titansäure bei Rothglühhitze unter Bildung von Kali und Natron zu einem schwarzen Pulver, welches keinen Metallglanz annimmt und ein Gemenge von Titanmetall mit Titansäure oder Titanoxydul zu sein scheint (H. Rose). Kohle reducirt in der Weissglühhitze die Titansäure zu Metall. Schwefelkohlenstoff verwandelt die Titansäure bei starker Glühhitze in Schwefeltitan unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd und Kohlensäure (H. Rose). Leitet man über ein glühendes Gemenge von Kohlenpulver und Titansäure trockenes Chlorgas, so entsteht Titanchlorid. Beim Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien bilden sich titansaure Salze. Ammoniakgas reducirt bei heller Glühhitze das Titanoxyd zu einem violetten Stickstofftitan  $TiN$  (Elsner).

Ihrem chemischen Charakter nach spielt die Titansäure nach Umständen bald die Rolle einer Säure bald die einer sehr schwachen Basis. Das erstere ist der Fall bei den Verbindungen derselben mit verschiedenen Basen, das letztere bei den Auflösungen der Titansäure in Schwefelsäure und Salpetersäure.

Die Auflösungen der Titansäure in Säuren verhalten sich folgendermaassen gegen Reagentien: Kalihydrat erzeugt einen voluminösen weissen Niederschlag von Titansäurehydrat, von dem sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nur unbedeutende Spuren auflösen; ebenso verhalten sich Ammoniak und die kohlensauren Alkalien. Alle diese Niederschläge sind, wenn sie nicht aus heissen Auflösungen gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen worden sind, in Chlorwasserstoffsäure und in vielen anderen Säuren, nicht aber in wässriger schwefliger Säure löslich. Schwefelwasserstoff bewirkt keine Veränderung; Schwefelammonium erzeugt einen weissen voluminösen Niederschlag von Titansäurehydrat. Weinsteinsäure verhindert diese Fällung, eben

so wie die durch Alkalien. Galläpfelaufguss erzeugt in der möglichst wenig freie Säure enthaltenden Auflösung der Titansäure einen orangefarbenen Niederschlag; auch die durch Kochen gefällte sowie die in Säuren lösliche Titansäure nehmen beim Uebergiessen mit Galläpfelaufguss diese Farbe an. Ferrocyankalium erzeugt einen schmutzig dunkelbraunen Niederschlag. Schwefelsäure, Arsensäure, Phosphorsäure und besonders Oxalsäure erzeugen in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der Titansäure, wenn dieselbe nicht zu sauer ist, einen voluminösen weissen Niederschlag; Salpetersäure dagegen bewirkt keine Trübung. Die Niederschläge sind Verbindungen der Titansäure mit der zur Fällung angewandten Säure; sie lösen sich im Uebermaass der hinzugefügten Säure sowie in freier Chlorwasserstoffsäure auf. Metallisches Zink oder Zinn in eine saure Auflösung der Titansäure gebracht bewirken nach einiger Zeit eine blaue Färbung der Flüssigkeit unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Nach einiger Zeit scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, welcher an der Luft allmählig durch Aufnahme von Sauerstoff weiss wird und wahrscheinlich Titanoxydhydrat ist. Auch die durch Kochen aus ihrer Lösung gefällte Titansäure nimmt eine blaue Färbung an, wenn man ein Stück Zink in den Niederschlag legt. — In derselben Weise verhalten sich auch metallisches Kupfer und Eisen. — Durch das Löthrohr lässt sich die Titansäure daran erkennen, dass sie der Phosphorsalzperle bei anhaltender Behandlung in der Reductionsflamme eine violette oder blaue Farbe ertheilt, die erst nach vollständiger Erkaltung deutlich hervortritt; in der Oxydationsflamme dagegen wird die Perle wieder vollkommen farblos und kann daher weder mit der Mangan-, noch mit der Kobaltperle verwechselt werden. Enthält die Titansäure Eisenoxyd, so nimmt die Perle mit der inneren Flamme behandelt nach dem Erkalten eine braunrothe bis blutrothe Farbe an. Riley empfiehlt zur empfindlicheren Nachweisung der Titansäure mittelst der Phosphorsalzperle den Zusatz von metallischem Zink. Mit Borax liefert die Titansäure in der Oxydationsflamme ein farbloses durch Flattern milchweiss werdendes Glas; in der Reductionsflamme färbt sich die Perle gelb und nimmt erst nach längerem Blasen eine violette, bei grösseren Mengen dunkelschwarzblaue Farbe an. — Mit Kobaltsolution erhitzt färbt sich die Titansäure nach Berzelius gelblich grün.

### Titansaure Salze.

Die titansauren Salze sind im Allgemeinen nur wenig bekannt. Die neutralen Salze der Alkalien sind nach der Formel  $RO \cdot TiO_2$  zusammengesetzt. Sie kommen im Mineralreiche vor, und lassen sich durch Zusammenschmelzen, zum Theil auch auf nassem Wege darstellen. Sie lösen sich im fein gepulverten und geschlammten Zustande sämmtlich in mässig erwärmter concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf; durch Kochen mit verdünnten Säuren scheidet sich daraus der grösste Theil der Titansäure ab. Die neutralen Salze sind im Wasser unlöslich, die sauren dagegen lösen sich darin auf.

**Titansaures Eisenoxyd.** Zur Darstellung dieser Verbindung glüht man fein gepulvertes Titaneisen mit der mehrfachen Menge von Chlорcalcium, zieht die geschmolzene Masse zur Entfernung von Chlорcalcium und Eisenchlorid mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche den gebildeten



titansauren Kalk auflöst. Das titansaure Eisenoxyd bleibt hierbei in Form von langen dünnen undurchsichtigen Nadeln von dunkelstahlgrauer Farbe und lebhaftem Glanze zurück. Die Krystalle lösen sich in schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali zu einer gelben nach dem Erkalten in Wasser löslichen Flüssigkeit auf; dagegen werden dieselben weder beim Glühen an der Luft noch im Chlorgas, noch auch beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure verändert (Liebig und Wöhler).

**Titansaures Kali.** Neutrales Salz:  $\text{KO} \cdot \text{TiO}_2$ . Man erhält dasselbe beim Zusammenschmelzen von Titansäure mit überschüssigem kohlensauren Kali. Es bilden sich hierbei zwei geschmolzene Schichten, von denen die obere das überschüssige kohlensaure Kali, die untere das neutrale titansaure Kali enthält. Es bildet eine gelbliche faserige leicht schmelzbare Masse und wird durch Wasser in unlösliches saures und ein sich lösendes etwas basischeres Salz zerlegt. — Das saure Salz ist ein zartes weisses Pulver, welches nach dem Glühen 17,33 bis 18,01 Proc. Kali und 82,67 bis 81,99 Proc. Titansäure enthält (H. Rose). Behandelt man dasselbe mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und filtrirt nach dem Sättigen mit Ammoniak, so enthält der geglühte Niederschlag 91,3 Proc. Titansäure auf 8,7 Proc. Kali (H. Rose).

Ein Doppelsalz von titansaurem Kali mit kieselsaurem Kali bleibt nach H. Rose zurück, wenn man Titansäure mit überschüssiger Kieselsäure und überschüssigem kohlensauren Kali glüht und die Masse mit Wasser behandelt, wodurch kohlensaures und kieselsaures Kali aufgelöst werden. Das Doppelsalz löst sich im feuchten Zustande leicht in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Aus dieser Auflösung scheiden sich beim Kochen Flocken ab, welche sich etwas in Wasser auflösen; Ammoniak schlägt aus der Lösung ein Gemenge von Kieselsäure und Titansäure nieder. — Ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{KO} \cdot \text{TiO}_2 + 3\text{SO}_3$  entsteht nach Warren<sup>1)</sup>, wenn man die durch Eintragen von Titansäure in schmelzendes saures schwefelsaures Kali erhaltene glasartige Masse mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und die überschüssige Säure zum grössten Theile bei niedriger Temperatur verdampft. Es entsteht hierbei eine krystallinische Masse, aus welcher Wasser das überschüssige schwefelsaure Kali auflöst, während eine bedeutende Menge in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure schwerlöslicher kleiner Krystalle zurückbleibt, welche bei 100° C. getrocknet obige Zusammensetzung zeigen. Das Salz wird durch viel Wasser allmählig zersetzt.

**Titansaures Natron.** Neutrales Salz:  $\text{NaO} \cdot \text{TiO}_2$ , wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Es zerfällt bei Behandlung mit Wasser in unlösliches saures Salz und in Natron (H. Rose). Das saure Salz bildet weisse sandige Körner, welche 15,14 bis 15,30 Proc. Natron, 74,73 bis 75,47 Proc. Titansäure und 10,13 bis 9,23 Proc. Wasser enthalten (H. Rose). — Nach Behandlung desselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Neutralisiren mit Ammoniak bleibt ein Rückstand, welcher auf 3,8 bis 3,44 Proc. Natron 96,2 bis 96,56 Proc. Titansäure enthält (H. Rose).

Titansaure Zirkonerde schlägt sich nach Berzelius nieder,

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CII, S. 449.

wenn man eine Lösung von Zirkonchlorid mit Titanchlorid vermischt und schwefelsaures Kali hinzufügt. Gr.

Titanoxydul s. unter Titanoxyde S. 860.

Titanphosphid s. Phosphormetalle Bd. VI, S. 296.

**Titanroheisen, Titanstahl.** Es ist schon früher öfter der Vorschlag gemacht, Titan als Zusatz zu Stahl zu nehmen, um Titanstahl zu erhalten. Nach einem von Mushet<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Verfahren soll Titaneisen (Ilmenit) mit Roheisenstein verhüttet werden, in der Weise, dass graues Roheisen erzielt wird. Dieses titanähnliche Roheisen soll zur Darstellung von vorzüglichem Puddeleisen oder Stahl geeignet sein.

Ein ähnliches titanhaltendes Eisen soll auch erhalten werden, wenn Roheisen oder Feineisen oder Stahl mit Titaneisen (Ilmenit) zuerst mit Pech zusammengeschmolzen, und dieser Kuchen dann dem Eisen, Feineisen oder Stahl beim Schmelzen zugesetzt wird. Fe.

Titansäure und Titansaure Salze s. unter Titanoxyde S. 862.

Titansand ist das als Sand vorkommende Titaneisenerz.

Titanschörl, syn. Titanit und Rutil.

Titanschörl, blättriger syn. Rutil.

Titanspath, syn. Titanit.

**Titanstickstoff-Cyantitan:**  $\text{TiCy} + 3\text{Ti}_3\text{N}$ . Diese Verbindung wurde zuerst von Wollaston<sup>2)</sup> in den Hohöfen und Eisenschlacken von Mertyr Tidefille in Wales in Form von kupferrothen Würfeln beobachtet und lange Zeit für metallisches Titan gehalten, bis Wöhler<sup>3)</sup> zeigte, dass diese Krystalle die obige Zusammensetzung haben. Diese Krystalle finden sich bisweilen in den Eisensauen aus Hohöfen, im Gestelle desselben und in den Schlacken in ausserordentlicher Menge vor, so z. B. in den Eisensauen des Rübelander Ofens am Harze<sup>4)</sup> (Blumenau), in den Schlacken der Königshütte in Oberschlesien (Nöggerath, Meyer, Hünefeld) u. a. O. Am merkwürdigsten ist das Vorkommen einer Masse von 80 Pfd. in dem Hohofen von Rübeland.

Um die Krystalle des Cyanstickstofftitan von den anhängenden Eisen- und Gestellsteinmassen zu befreien, behandelt man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und nach dem Schlämmen mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure. Die alsdann noch beigemengten Graphitblättchen lassen sich nicht vollständig entfernen (Wöhler). Man stellt die Verbindung nach Wöhler auf folgende Weise dar. Ein Gemenge von entwässertem Blutlaugensalz und Titansäure wird eine Stunde lang in einem verschlossenen Tiegel der Nickelschmelztemperatur ausgesetzt. Die so resultirende braune po-

<sup>1)</sup> Repert. of Pat.-Invent. 1859, Decemb. p. 468; 1860, Fevr. p. 116, 128 u. 131; 1862, p. 158; Polytechn. Centralbl. 1860, S. 283 u. 475; 1862, S. 409 u. 1301; Chem. Centralbl. 1862, S. 954. — <sup>2)</sup> Gilb. Annal. d. Phys. Bd. LXXV, S. 220. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 34. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 122.

röse Masse behandelt man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Eisen unter heftiger Wasserstoffentwicklung auflöst und das Titanstickstoff-Cyantitan als braunes Pulver zurückbleibt, welches man unter dem Mikroskope als ein Gemenge von kupferrothen Nadeln mit Kohle erkennt. — Nach Wöhler und Deville <sup>1)</sup> entsteht das Titanstickstoff-Cyantitan auch mit Hülfe der Ofenluft, wenn man ein Gemenge von 51 Thln. Titansäure und 9 Thln. Kohle in einem verschlossenen Kohlentiegel 3 Stunden lang einer der Schmelztemperatur des Nickels nahekommenden Hitze aussetzt, oder wenn man über dieses Gemisch, welches sich auf einem Kohlenschiffchen in einem Kohlenrohre befindet, Stickgas strömen lässt, während man eine zum Schmelzen des Platins hinreichende Temperatur giebt. Die aus Hohöfen gewonnene Verbindung bildet kleine sehr spröde gelblich kupferrothe Würfel mit oft treppenartig vertieften Flächen, von lebhaftem Metallglanz; das specif. Gewicht beträgt 5,28. Die Krystalle sind gute Leiter der Elektricität (Wollaston). Sie lassen sich schwer zerreiben und liefern ein röthlich gelbes Pulver (Walchner), schmelzen in der heftigsten Weissglühhitze und verdampfen in heftigstem Essenfeuer (Zinken. Wöhler). Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt die Verbindung Ammoniakgas; im Wasserdampfströme geglüht liefert sie unter Wasserstoffentwicklung Ammoniak Cyanwasserstoffsäure und Titansäure. Die Verbindung verbrennt, wenn man sie im gepulverten Zustande mit Kupferoxyd, Bleioxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt, mit heftigem Funkensprühen, wobei die Temperatur von selbst bis zur Weissglühhitze steigt. Erhitzt man die Krystalle in einem Strome von trockenem Chlorgas, so entsteht Chlortitan und eine Verbindung von Chlortitan-Chloreyan (Wöhler). Weder Schwefelsäure noch Königswasser wirken auf die Verbindung nach Wollaston ein; nach Berzelius dagegen löst sich dieselbe in einem erwärmten Gemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure. Gr.

### Titanstahl s. Titanroheisen.

**Titansulfid:**  $\text{TiS}_2$ . Diese einzige bis jetzt bekannte Schwefelverbindung des Titans wurde von H. Rose zuerst auf die Weise dargestellt, dass er Titansäure in einer Porcellanröhre zum heftigen Glühen erhitzte und einen langsamen Strom von Schwefelkohlenstoffdampf darüber leitete. Nach Berzelius erhält man das Titansulfid durch Glühen eines Gemenges von 1 Thl. gepulvertem Rutil, 1 Thl. trockenem kohlensauren Natron, 1 Thl. Schwefel und  $\frac{1}{3}$  Thl. Kohle in einem Kohlentiegel. Zur Darstellung grösserer Mengen eignet sich das Verfahren von Ebelmen <sup>2)</sup> am besten. Man leitet einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas in eine tubulirte Retorte, worin sich Titanchlorid befindet. Der Hals dieser Retorte steht mit einem Glasrohre in Verbindung, welches horizontal über einem Roste liegt. Nachdem das Glasrohr bis zum beginnenden Rothglühen erhitzt ist, erhitzt man die Retorte, worauf das mit dem Dampfe des Titanchlorids gesättigte Schwefelwasserstoffgas etwas unterhalb des Siedepunktes in die Röhre gelangt und eine derartige Zersetzung erleidet, dass Chlorwasserstoffdämpfe entweichen und Titansulfid in der Röhre zurückbleibt.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 231.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 285.



Das so erhaltene Titansulfid stellt grosse metallglänzende messinggelbe krystallinische Schnuppen dar, welche auf die Haut gerieben einen metallglänzenden Ueberzug wie Mussivgold bilden. An feuchter Luft erleidet dasselbe eine allmälige Zersetzung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas; von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Titansulfid nicht aufgelöst nach Ebelmen, während es nach H. Rose zersetzt wird; Königswasser verwandelt die Verbindung in Titansäure und Schwefelsäure. Beim Erhitzen entzündet sich das Tantal-sulfid und verbrennt zu Titansäure und schwefliger Säure; beim Erhitzen mit Salpeter findet Verpuffung statt; trockenes Chlorgas zersetzt die Verbindung in Chlorschwefel und Titanchlorid. Das Titansulfid zerlegt bei starker Glühhitze den Wasserdampf sehr leicht, und verwandelt sich dabei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Wasserstoffgas in Titansäure (Regnault). Bei Behandlung mit Kalilauge entsteht ungelöst bleibendes saures titansaures Kali und Schwefelkalium, welches in Lösung geht (H. Rose). Gr.

**Tithonicität.** Draper <sup>1)</sup> glaubte annehmen zu dürfen, dass die chemischen Wirkungen des Lichtes abhängig von einem Agens seien, welches die Licht- und Wärmestrahlen begleitet, und von manchen Körpern allein gebunden wird, während Licht und Wärme frei bleiben. Er nennt dieses die chemische Wirkung der Lichtstrahlen bedingende Agens Tithonicität (nach der Erzählung der griechischen Mythologie von Tithon).

**Tithonometer** nennt Draper <sup>2)</sup> daher einen Apparat, mittelst welchem er die Stärke der chemischen Wirkung von Licht misst durch die Menge Chlor und Wasserstoff, welche durch die Wirkung des Lichts zu Salzsäure vereinigt wird. Bunsen und Roscoe <sup>3)</sup> haben später gezeigt, dass die Messungen mittelst dieses Apparates fehlerhaft sind; dass aber dasselbe Princip, welches Draper's Apparat zu Grunde liegt, sich benutzen lasse, die Stärke des Lichtes zu bestimmen, indem die Menge der gebildeten Salzsäure dem Product aus der Wirkung und der Intensität des Lichtes proportional ist. Fe.

**Titriren** ist Gehaltmessen, von dem französischen Worte *titre*. Gehalt. Es bedeutet jetzt, aus der gemessenen Menge einer bekannten Flüssigkeit bis zum Eintreten einer gewissen Erscheinung das Gewicht eines unbekannten Körpers zu finden. Eine Flüssigkeit, die einen bekannten Gehalt in einem bestimmten Volum oder Gewicht hat, heisst titrirt. Man bereitet sie durch Auflösen gewogener Mengen reiner Substanzen zu einem bestimmten Volumen gewöhnlich zu 1 Liter. Kennt man den Gehalt nicht, so muss man ihn suchen indem man die Wirkung der Flüssigkeit vergleicht mit der Wirkung einer andern von bekanntem Gehalt, die man sich auch oft zu diesem Zwecke darstellt. Um z. B. den Gehalt einer Säure zu bestimmen, vergleicht man sie mit frisch bereiteter Normalkleesäure, die durch Wägen und Lösen dargestellt wurde, oder man bestimmt die Wirkung auf eine gewogene

<sup>1)</sup> Sillim. Amer. Journ. T. XLVI, p. 217; Froriep's Not. Bd. XXV, 1, S. 23 u. 340. — <sup>2)</sup> Philosoph. Mag. [3] T. XXIII, p. 401; Berzelius Jahresber. Bd. XXIV, S. 7. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. C, S. 43; Philosoph. Transact. 1857 p. 356; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 130.

Menge eines reinen Körpers, welcher mit der zu bestimmenden die Erscheinung giebt, z. B. die unbekannte Säure gegen 2 Grm. reines wasserleeres kohlensaures Natron. Den Titer stellen heisst, ihn durch Verdünnen oder Zusatz von Substanz so verändern, dass nun ein anderer bekannter Gehalt stattfindet. Der gewöhnliche Titer heisst normal; und man versteht darunter ein Atom Substanz, das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 Gramm genommen, zu 1 Liter gelöst.

Ein Titer das zehnmal schwächer ist heisst „Zehntelnormal“, oder einfach „Zehntel“, und wird der Kürze wegen mit  $\frac{1}{10}$  bezeichnet; also  $\frac{1}{10}$  Jodlösung heisst  $\frac{1}{10}$  Atom Jod oder 12,7 Grm. mit Jodkalium zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst. *Mr.*

Titrimethode<sup>1)</sup> oder maassanalytische Methode, ist schon (2te Aufl. Bd. I, S. 895) im Allgemeinen besprochen worden, und es sind die Bestimmungen einzelner Körper so der Säuren (2. Aufl. Bd. I, S. 136) der Alkalien (Bd. I, S. 448), des Broms (Bd. II, 2, S. 469), des Chlors (Bd. II, 2, Seite 1097) an ihrer Stelle mitgetheilt worden. Wir benutzen diese Gelegenheit, um die seit jener Zeit hinzugekommenen Verbesserungen und Erweiterungen des Verfahrens hier nachzuholen. Dieselben betreffen die Instrumente und die Methoden.

### Die Instrumente.

Zum schärferen Ablesen der Büretten ist von Erdmann der Schwimmer (Fig. 77) empfohlen worden. Er ist gleichsam ein kleines

Fig. 77.



Schwimmer.

Aräometer, welches eine zirkelförmige Marke in der Mitte des weiten Theiles der Spindel hat. Eine wesentliche Bedingung besteht darin, dass der Schwimmer ganz vertical schwimme, also seinen Schwerpunkt in der geometrischen Verticalachse habe. Die Art der Anfertigung ist in Mohr's Lehrbuch der Titrimethode 2 Aufl. S. 11 genauer beschrieben.

Man reibt den Strich auf dem Schwimmer am besten mit Kienruss ein, weil diese Substanz den meisten Flüssigkeiten widersteht, und ein sehr sicheres Ablesen gegen dahinter gehaltenes weisses Papier gestattet. Dabei ist das Ablesepapier (Bd. I, S. 705 Fig. 111) ganz überflüssig. Der Zwischenraum zwischen Schwimmer und Bürette soll etwa 1 Millimeter betragen. Ist er weniger, so steigt der Schwimmer zu langsam auf, weil das verdrängte Wasser nicht an demselben vorbei kann, und kann sogar durch eine Luftblase zum Stillstehen kommen. Oft muss man die Etagere, worin die Bürette steht, einseitig unterstützen, damit der Schwimmer gerade stehe. Da die Schwimmer atmosphärische Luft enthalten, so oxydirt sich zuletzt das Quecksilber und beschmutzt die innere Wandfläche mit einem Anflug von

<sup>1)</sup> Die volumetrische Analyse ist erst in neuester Zeit allgemeiner ausgebildet, nachdem sie früher nur für die Bestimmung einiger weniger Körper, der Säuren der Alkalien, des Chlors, Silbers u. s. w. gebraucht war. Bei der ersten Auflage dieses Werkes war es daher die Absicht, nachdem die volumetrischen Analysen bei den einzelnen Artikeln nicht hatten aufgeführt werden können, die ganze volumetrische Analyse unter „Titrimethode“ abzuhandeln. Beim Beginn der 2ten Auflage war

gelbem Quecksilberoxyd. Man bewahre deshalb die Schwimmer, wenn sie nicht in der Bürette stecken, in Sand senkrecht stehend auf. Nur in ganz cylindrischen Röhren sind sie sicher zu gebrauchen. Sind die Röhren konisch, so stimmen seine Anzeigen in dem engen und weiten Theile nicht mit den directen Ablesungen ohne Schwimmer.

#### Ab- und Zuflussbüretten.

Bei technischen Operationen, wie bei der Sodafabrikation, in Essigfabriken, in den Controlbureaus der Münzen, bei den landwirthschaftlichen Versuchsstationen und in vielen anderen Fällen wiederholen sich

Fig. 78.



Fig. 79.



Ab- und Zuflussbüretten.

Arbeiten derselben Art unzählige Male, und es werden meistens nur wenige Titrirflüssigkeiten und Büretten angewendet. In diesen Fällen

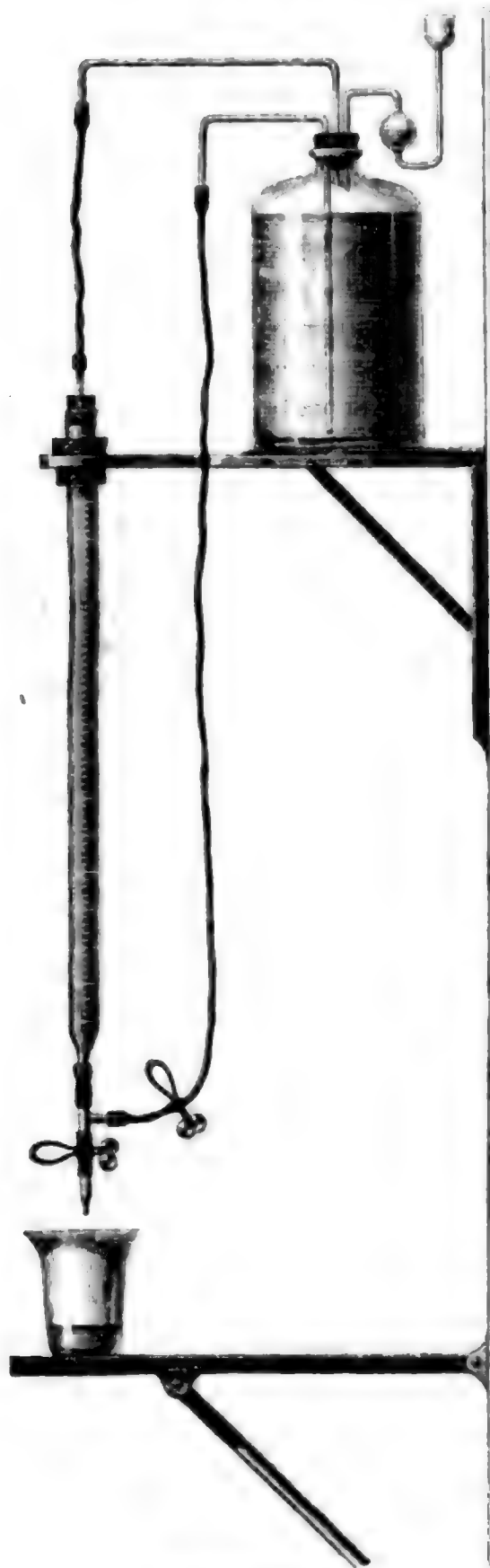
die Methode der volumetrischen Analyse so entwickelt, dass es zweckmässiger schien auch diese Methoden in den einzelnen Artikeln (unter „Erkennung und Bestimmung“) anzugeben (s. Arsen, Blei, Eisen, Alkalien). In gleicher Weise ist denn auch bei den letzten Bänden der ersten Auflage (von Bd. VII bis Schluss) bei den einzelnen Artikeln (unter „Erkennung und Bestimmung“) die volumetrische Analyse angegeben. Da die 2te Auflage nur die Artikel A bis E umfasst, so ist daher zunächst nur das Titriren der Artikel von F bis R hier zu besprechen, indem das Allgemeine der Methode unter Analyse volumetrische für flüssige und feste Körper (siehe Bd. I, S. 895) abgehandelt ist.

Fz.



bietet es eine grosse Bequemlichkeit dar und sichert nöthigenfalls den Vorsteher der Anstalt gegen freiwillige Veränderungen der Titrirflüssigkeit, wenn man sich der sogenannten Ab- und Zuflussbüretten bedient. Es ist dies eine einzelne Bürette, welche mit dem höher stehenden Vorrathsgefässe der titrirten Flüssigkeit in der Art in Verbindung steht, dass sich dieselbe durch das blosse Drücken eines Quetschhahns von selbst von unten nach oben füllt. Es ist wesentlich, dass das Einfüllen nicht von oben durch einen Trichter geschehe, indem hierbei die Flüssigkeit bei dem Herabrinnen an den Wänden der Bürette reichlich mit Luft in Berührung kommt, wodurch sie Veränderungen durch Verdunsten und Oxydation erleiden kann und auch leicht Blasen wirft.

Fig. 80.



Nachfüllvorrichtung.

Bei dem Einfüllen von unten steigt die Flüssigkeit mit ebener Oberfläche in die Höhe, die neu hinzu kommende Flüssigkeit berührt die Luft gar nicht und der leere Theil der Bürette befindet sich immer im gleichen Zustande der Benetzung. Man kann jede Ausflussbürette zu diesem Zwecke durch eine hinzukommende Vorrichtung einrichten. Die getrennten Theile aus Glas sind in Fig. 78, und in ihrer Vereinigung mit Kautschukröhrchen in Fig. 79, beide in etwas verkleinertem Maassstabe dargestellt.

Zwischen Bürette und ihre Ausflussröhre wird ein kleines Röhrchen aus Glas, *a*, welches in der Mitte einen rechtwinkligen Ansatz derselben Dicke hat, eingeschaltet und alle drei Theile durch zwei Kautschukröhrchen (Fig. 78 u. 79) verbunden. Auf dem seitlichen Ansätze der Röhre *a* wird eine lange Kautschukröhre aufgeschoben, welche die Vorrichtung mit dem Vorrathsgehäuse verbindet. Die beiden Quetschhähne werden wie in Fig. 79 und 80 angebracht. Das Vorrathsgefäss steht mit seinem Boden etwas höher als das oberste Ende der Bürette, wie in Fig. 80. Es ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen drei Bohrungen gehen. Eine derselben mit einer bis nahe an den Boden gehenden Glasröhre versehen steht mit der Kautschukröhre in Verbindung, welche sich an den seitlichen Theil des Zwischenröhrchens in Fig. 78 anschliesst. Ist diese Röhre einmal mit Flüssigkeit angefüllt, so wirkt sie wie ein Heber welcher die Vor-

rathflasche ganz ausleeren würde, wenn nicht der Quetschhahn es hinderte. Die zweite Bohrung setzt den leeren Raum der Flasche mit dem leeren Raum der Bürette in Verbindung und die dritte Bohrung enthält eine Kugelhöhre, durch welche Luft in die Flasche eindringt, wenn die Bürette ausgeleert wird. Diese Kugelhöhre kann mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt werden je nach dem Inhalt der Flasche, z. B. mit Aetznatron wenn die Flasche Normalalkali oder Schwefelnatrium enthält. Die zweite Verbindung des leeren Raumes der Bürette und Flasche kann man auch entbehren und die Bürette mit einer Steinkugel oder Glaubersalz-Kalkröhre schliessen, wenn Normalalkali darin enthalten ist. Wenn die Vorrathsflasche einen Tubulus nahe am Boden hat, so benutzt man diesen zum Ausfliessen, in welchem Falle der die Flasche schliessende Kork nur die Kugelhöhre enthält. Der Gebrauch dieser Vorrichtung ist ungemein bequem und zeiter sparend. Drückt man den Quetschhahn am langen Kautschukrohre, so füllt sich die Bürette von unten ganz ruhig, ohne Blasenwerfen und ohne vorherige Benetzung der Glaswände. Man lässt etwas über Null einlaufen, und dann mittelst des Quetschhahns an der Bürette concav bis an 0 auslaufen. Nun kommt der Versuch selbst, indem man die Bürette auslaufen lässt. Man muss sich überzeugen, dass alle Klemmen

Fig. 81.



Kugelhürette

vollkommen schliessen und dass die Flüssigkeit bei fast ausgeleerter Bürette nicht von selbst steigt, oder die untere Spitze tröpfelt.

Die Vorrathsflasche kann man in einem verschlossenen Schranke aufstellen, wodurch neben der grösseren Gleichmässigkeit der Temperatur auch die Sicherheit gegeben ist, dass die Titirflüssigkeit nicht verändert werden kann.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Chamäleonbürette durch Anbringung einer elastischen Blasekugel erhalten Fig. 81. Sie wird nun beim Gebrauche nicht mehr in die Hand genommen, sondern bleibt ruhig stehen.

Die elastische Blasekugel ist mit einem Glasrohr luftdicht mit dem Inneren der Bürette verbunden. Auf der vorderen Seite hat die Kugel ein gebohrtes Loch, welches beim Gebrauche mit dem Daumen verschlossen wird.

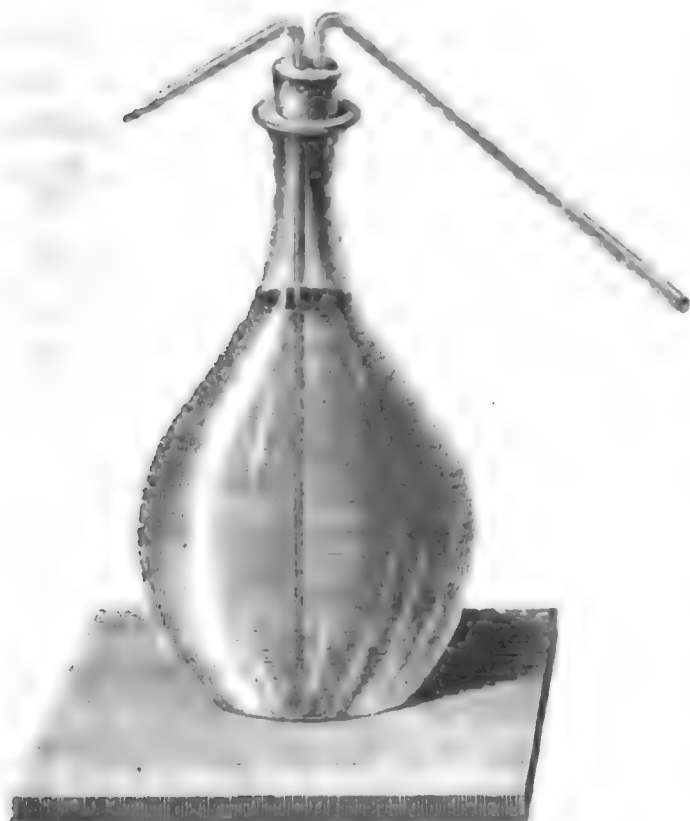
Die Ausführröhre geht bis nahe an den Boden der Bürette, und der aus der Bürette herausragende Theil ist etwas steigend nach aussen gestellt, damit keine zusammenrinnende Tropfen an die Spitze der Ausflussröhre gelangen, sondern in die Bürette selbst zurücksinken. Das Loch in der Kugel hat den Zweck Luft einzunehmen wenn

man einen Theil der Bürette bereits ausgeleert hat. Auch ist es nothwendig, um den Luftdruck in der Bürette mit dem äusseren gleichzustellen, dass die Flüssigkeit in der Ausgussröhre sich nur nach der Capillarität höher stelle und sonst keinen andern ungleichen Druck zu ertragen habe. Das Becherglas mit dem Versuche hält man in der linken Hand, während man mit der rechten die Bürette bedient. Man kann sowohl einen vollen Strahl als auch einzelne Tropfen, ja sogar Theile eines Tropfens hervordrängen und am Becherglase abstreichen. Sobald man die Kugel loslässt sinkt die Flüssigkeit in der Ausflussröhre zurück, die Kugel dehnt sich durch ihre Elasticität aus und saugt nun so viel Luft von aussen ein, als Flüssigkeit herausgetrieben wurde.

Diese Bürette ist ungemein bequem. Da die Flüssigkeit niemals den Pfropfen berührt, so kann man alle Titirflüssigkeiten darin anwenden. Für Jodlösung und Normalsalpetersäure trinkt man den Stopfen warm mit Wachs oder Paraffin, und drückt ihn noch weich in die Bürette. Bei längerem Stehenlassen kann man auch beide Oeffnungen verschliessen, um Verdunstung zu verhüten. In grossen Büretten ist diese Abänderung sehr nützlich; zu kleineren scheint man die Blasevorrichtung (2. Aufl. Bd. I, S. 900, Fig. 98) vorzuziehen. Die Stehbürette hat den Vorzug, dass man gleich nach beendigtem Versuche ablesen kann, weil in der dünnen Röhre nur sehr wenig zusammenrinnen kann.

Man füllt die Stehbürette aus der Blaseflasche Fig. 82. Mit der

Fig. 82.



Blaseflasche.

linken Hand lüftet man den Kork der Bürette drehend und nur wenig, hält dann die Spitze der Blaseflasche mit der rechten Hand unter den Kork in die Bürette und bläst bis die Bürette voll ist. Ist zu viel eingelaufen, so leert man mit der Blasekugel bis an 0 aus.

### Allgemeine Methoden.

Bei den bisher bekannten Methoden der directen Bestimmung aus der Restbestimmung wurde das Gewicht des zu untersuchenden Körpers im Atomgewicht genommen und dann wurden mit Normal- oder Zehntel- Normalflüssigkeit

ohne weiteres die Procente des zu untersuchenden Stoffes gefunden, oder man wog eine beliebige bekannte Menge ab, und berechnete die Procente nach der Tabelle. Dazu ist eine besondere Modification der Analyse getreten, welche den Gebrauch der Gewichte und titrirter Flüssigkeiten ganz ausschliesst, und nur eine Wage, beliebig und unbekannt starke Messflüssigkeit, und eine beliebig getheilte und in sich übereinstimmend und richtig getheilte Bürette und reine Titirsubstanzen verlangt. Die beiden letzten Bedingungen waren aber auch schon



bei der früheren Methode unentbehrlich. Das Verfahren könnte heissen

### Analysiren ohne Gewichte.

Eine Bestimmung dem Gewichte nach, ohne Anwendung von Gewichten erscheint sonderbar, und ist dennoch ganz einfach ja eben so sicher und genau als mit Anwendung der genauesten Gewichte.

Man lege auf die beiden Schalen einer gleicharmigen Wage auf die linke Seite eine beliebige Menge einer reinen Titrsubstanz, und auf die rechte Seite ein gleiches Gewicht der zu prüfenden Substanz, indem man mit dieser die Wage ins Gleichgewicht bringt. Dann rufe man die Enderscheinungen der jedesmaligen Operation mit einer beliebig starken Maassflüssigkeit hervor. Die CC. für die zu untersuchende Substanz dividirt durch die CC. der reinen Substanz, stellen den Gehalt der zu untersuchenden Substanz in der Gestalt eines reinen Bruches dar, den man nur in Hundertstel zu verwandeln braucht, um Procente zu haben.

Gesetzt, man habe gleichviel von chemisch reinem kohlensauren Natron und von einer käuflichen Soda abgewogen; die chemisch reine Substanz habe 48 CC. einer beliebigen Säure, die Soda aber 36 CC. derselben Säure aus derselben Bürette verbraucht, so ist der Gehalt der Soda an reinem kohlensaurem Natron  $= \frac{36}{48}$  oder 75 Proc.

Wägt man gleiche Mengen Eisendraht und eines Eisensteinpulvers ab, bringt beide in Lösung im Zustand von Eisenoxydul durch bekannte Operationen, titirt dann das Eisenoxydul mit Chamäleon oder chromsaurem Kali, so erfährt man den Gehalt des Eisenerzes im metallischen Eisen, weil man gegen dieses abgewogen hat, in Gestalt eines Bruches den man in Procente berechnet.

Die Menge der Maassflüssigkeit für die reine Substanz stellt 100 Procent vor; eine gleiche Menge unreiner Substanz muss im Verhältniss weniger Maassflüssigkeit gebrauchen, als sie weniger an der reinen Substanz enthält. Man ist von der Stärke der Maassflüssigkeit ganz unabhängig und vermeidet auch die Fehler der Eintheilung eines Gewichtsatzes. Es kommt nur darauf an zwei ganz gleiche Mengen abzuwägen, was durch doppelte Wägung nach derselben Schale geschehen kann. In diesem Falle braucht die Wage nicht richtig (gleicharmig) sondern nur empfindlich zu sein.

Wenn man so verfährt, wie eben beschrieben wurde, so setzt jeder Versuch eine besondere Titirnahme voraus. Allein auch dies lässt sich vermeiden, wenn man die linke Seite der Wage mit einem beliebigen bleibenden Stücke z. B. einem Silbergroschen oder  $\frac{1}{2}$  Frank belastet, und nun auf der Schale rechter Hand einmal die reine Titersubstanz, das andere Mal die prüfende Substanz ins Gleichgewicht bringt. Die für das Gewicht der reinen Substanz gefundene Zahl CC. gilt für die ganze Menge der ihrer Stärke nach unbekannten Maassflüssigkeit und so die Substanz, die als Titer gedient hat.

Man hat also auf der Flasche nur zu bemerken, was für eine Flüssigkeit darin ist, dann die Natur der Titersubstanz und die Anzahl der CC., welche dem constanten Gewicht entsprechen. Diese Zahl ist immer der Divisor zu den CC. für ein gleiches Gewicht einer unreinen Substanz, worin man die Procente der reinen sucht.

Die Anwendung dieser Methode setzt bis hierher den Besitz reiner Titersubstanzen voraus, die sich abwägen lassen. Kann man aber solche nicht darstellen, so kann man sich anderer reiner Stoffe bedienen, die zu den gesuchten in einem bekannten Verhältniss stehen.

Wenn man reines wasserleeres Manganhyperoxyd besässe, so würde es die Titersubstanz zu den Braunsteinanalysen sein. Es lässt sich aber  $\text{MnO}_2$  in reinem Zustande und wasserfrei nicht darstellen. An dessen Stelle nehme man doppelt-chromsaures Kali, weil sich dieser Körper durch eine gemeinschaftliche Substanz, Eisenoxydsalze, zersetzen lässt, oder weil beide mit Salzsäure destillirt Chlor entwickeln, welches durch Aufnahme in Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Es ist gleichgültig, welche Methode man anwende, nur für beide Stoffe dieselbe. Die für das doppelt-chromsaure Kali erhaltenen CC. bedürfen aber noch eine Correction ehe man sie anwenden kann.

1 At. doppelt-chromsaures Kali (147,6) giebt bei der Zersetzung 3 At. = 24 Sauerstoff ab; dagegen 1 At.  $\text{MnO}_2$  (43,6) giebt nur 1 At. Sauerstoff = 8 ab. Wir müssen aber wissen, wie viel Sauerstoff ein dem doppelt-chromsauren Kali gleich grosses Gewicht Manganhyperoxyd abgeben würde, weil wir das doppelt-chromsaure Kali statt des nicht rein zu habenden  $\text{MnO}_2$  abgewogen haben.

Die Proportion  $43,6 : 8 = 147,6 : 27,099$  zeigt, dass 147,6 Manganhyperoxyd 27,099 Sauerstoff abgeben würden, während ein gleiches Gewicht doppelt-chromsaures Kali nur 24 Sauerstoff abgiebt. Wir suchen also den constanten Factor der Zahl 24, um daraus 27,099 zu machen; oder  $24 \cdot x = 27,099$ ;  $x = \frac{27,099}{24} = 1,129$ .

Man hat demnach die für das doppelt-chromsaure Kali gefundenen CC. mit 1,129 zu multipliciren, und erhält alsdann dieselbe Zahl, als wenn man ein gleiches Gewicht reines  $\text{MnO}_2$  abgewogen und in gleicher Art gemessen hätte.

Hätte man Jod gegen Braunstein abgewogen, so würde man die CC. des unterschwefligsauren Natrons für das Jod mit  $\frac{127}{43,6} = 2,915$  zu multipliciren haben.

Wenn man kohlensaures Natron mit kohlensaurem Kalk wägte, so hätte man mit  $\frac{50}{53}$  d. h.  $\frac{1 \text{ At. kohlens. Kalk}}{1 \text{ At. kohlens. Natron}}$  zu multipliciren.

### Specielle Methoden.

Bei der vielfachsten Anwendung der Titrimethode haben sich eine kleine Anzahl von Verfahrensarten als hinreichend herausgestellt, um alle einzelnen Fälle derselben unterordnen zu können.

Bei der sehr grossen Menge möglicher Verfahrensarten muss man die möglichst kleinste Zahl und zugleich die besten Methoden herausheben, um die Anwendung der Titrimethode übersehen zu können. Wollte man alle Combinationen der Betrachtung unterziehen, so würde man viel Nutzloses und Ueberflüssiges gethan haben.

Bisher haben sich die drei grossen Gruppen

I. Sättigungsanalysen,

II. Oxydationsanalysen,

III. Fällungsanalysen,

sehr gut abgränzen gelassen.

### I. Sättigungsanalysen.

Dieselben umfassen die Acidimetrie und Alkalimetrie, welche schon Bd. I, S. 136 und 448 genau beschrieben sind, und worauf wir hier verweisen können. Das unterdessen Hinzugekommene dürfte folgendes sein.

Eine allgemeine Bestimmung von Säuren, die mit solchen Basen verbunden sind, welche sich mit reinen oder kohlensauren Alkalien vollständig fällen lassen, besteht darin, dass man die Salze dieser Säuren mit einer bekannten aber überschüssigen Menge reinen oder kohlensauren Alkalis versetzt, und nach dem Filtriren oder Absetzenlassen mit Brechen den Ueberschuss des Alkalis mit einer titrirten Säure bestimmt. Indem die Basis, welche bisher die Säure sättigte, in den unlöslichen Zustand übergeht, tritt das zu messende Normalalkali an ihre Stelle, verbindet sich mit der Säure und verliert dadurch seine Alkalität. Nach dem Filtriren hat man nur den Rest des Alkalis in bekannter Weise zu bestimmen. Die eigentliche Messung findet also immer zwischen denselben Körpern statt, nämlich zwischen Normalalkali und Normalsäure, und die Methode ist eine sogenannte Restmethode.

Zuerst wurde sie von Roucher <sup>1)</sup> mit Kupfervitriol angewendet, dann in der ersten Auflage von Mohr's Lehrbuch der Titrimethode auf Ammoniaksalze und Gyps, zuletzt ganz allgemein von Langer und Wawniekiewicz <sup>2)</sup> auf eine grosse Anzahl von Salzen. Das Verfahren ist folgendes:

Man löst das gewogene Salz in Wasser auf, und lässt aus einer Bürette reines oder kohlensaures Normalalkali hinzu je nach der Natur der Basis, bis eine deutliche alkalische Reaction auf geröthetem Lackmuspapier wahrgenommen wird. Man filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus bis das ablaufende Wasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet, und bestimmt den Rest des Alkalis mit titrirter Säure; oder kürzer: man füllt das gelöste Salz in einer 300-Cubikcentimeter-Flasche mit überschüssigem Alkali, füllt bis an die Marke an, lässt absetzen und zieht mit einer 100-Cubikcentimeter-Pipette dieses Volumen klar ab, in welchem man den Ueberschuss des Alkalis bestimmt. Dies 3mal genommen und vom ganzen Alkali abgezogen, giebt das Maass der Säure. Gewöhnlich macht man die Fällungen in der Siedhitze, um die Niederschläge zu verdichten und leichter zum Absetzen zu bringen.

Bei Betrachtung der einzelnen Basen ergibt sich Folgendes:

1. Die Salze der fixen Alkalien bleiben ausgeschlossen, weil man Alkali nicht mit sich selbst fällen kann. Das Ammoniak kann weggekocht werden nach bereits beschriebenem Verfahren (s. Bd. I, S. 455).

2. Die Erdalkalien: Kalk, Strontian, Baryt, sind in reinem Zustande in Wasser löslich, können also nur mit kohlensaurem Alkali

<sup>1)</sup> Siehe Schwarz Anleitung zur Maassanalyse, 1858, S. 106.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 230.



gefällt werden. Kochen ist sehr nützlich, besonders bei Kalk, weil der kohlensaure Kalk längere Zeit im amorphen Zustand gelöst bleibt, bis er durch Kochen in den krystallinischen Zustand übergeht.

3. Zinkoxydsalze mit kohlensaurem Natron, da reines Zinkoxyd im Ueberschuss von Aetznatron löslich ist.

4. Kupferoxydsalze kochend mit ätzendem Alkali zu fällen.

5. Silberoxydsalze werden mit ätzendem Alkali zersetzt, selbst Chlorsilber; dagegen letzteres nicht von kohlensaurem Alkali.

6. Wismuthoxydsalze kochend mit kohlensaurem Alkali. Es soll  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht werden.

7. Nickel- und Kobaltsalze mit kohlensaurem Natron.

8. Bleioxydsalze mit kohlensaurem Natron.

9. Eisenoxydul- und Oxydsalze mit reinem oder kohlensaurem Alkali in der Siedhitze.

10. Quecksilberchlorid und Chlorür, sowie andere Salze mit reinem Alkali.

11. Manganoxydulsalze kochend mit kohlensaurem Natron.

12. Chromoxydsalze kochend mit reinem Alkali.

#### Bestimmung von gebundenem Kali<sup>1)</sup>.

Die Methode gründet sich auf die Ausscheidung des Kalis als Weinstein und Messen desselben durch normales Alkali. Die ganze Sorge geht auf die richtige Ausscheidung des Weinstein. Wenn das zu bestimmende Kali in einer neutralen Verbindung, so dürfen keine Erden und Metalloxyde dabei sein, eine Bedingung die gewöhnlich schon von selbst eintritt. Sollte es nicht der Fall sein, so fällt man mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt und sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Salzsäure.

Das gewogene Kalisalz wird in einer Porcellanschale in Wasser gelöst, dann setzt man eine etwas überschüssige Menge von doppelt-weinsteinsaurem Natron hinzu, und dampft im Wasserbade zur Trockne ein. Alle neutralen Kalisalze setzen sich mit doppelt-weinsteinsaurem Natron in Weinstein und ein lösliches Natronsalz um. Freie Mineralsäure ist deshalb zu vermeiden, weil sie lösend auf Weinstein wirkt. In jedem Falle ist die dreifache Menge doppelt-weinsteinsaures Natron gegen das Kalisalz hinreichend. Es kommt nun darauf an den Ueberschuss des doppelt-weinsteinsauren Natrons wegzuschaffen. Dies geschieht mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Weinstein. Man bereitet sie mit kalkfreiem Weinstein und destillirtem Wasser durch Schütteln in einer Stöpselflasche. Der ungelöste Weinstein setzt sich leicht ab. Diese Lösung ist dem Schimmeln unterworfen, und kann nicht auf lange Zeit vorrätig bereitete werden. In dieser Flüssigkeit lösen sich alle Salze wie in reinem Wasser, nur der Weinstein nicht, weil die Lösung schon damit gesättigt ist, und man kann also alle anderen Salze damit auswaschen.

Man lasse also die mit doppelt-weinsteinsaurem Natron eingedampfte Salzmasse erkalten, zerreiße sie in der Schale mit der Weinsteinlösung zu einem Brei, spüle diesen auf ein kleines Filter, und wasche mit Weinsteinlösung aus, wobei man den Trichter mit einer Glastafel bedeckt hält, um Verdunstung zu verhüten. Die vollstän-

<sup>1)</sup> Mohr's Lehrb. der Titrimethode, 2. Aufl. S. 135.

dige Entfernung des überschüssigen doppelt-weinsteinsauren Natrons erkennt man an folgenden Zeichen.

Man pipettirt 10 Cubikcentimeter Weinsteinlösung ab, versetzt sie mit Lackmustinctur und titirt sie mit einzelnen Tropfen Normalalkali blau. Man braucht etwa 6 bis 8 Tropfen auf 10 Cubikcentimeter Weinsteinlösung.

Von der zuerst ablaufenden Flüssigkeit pipettirt man ebenfalls 10 Cubikcentimeter heraus und titirt sie mit Normalalkali blau. Braucht man mehr Alkali als für das gleiche Volumen Weinsteinlösung, so ist der Versuch in Ordnung, d. h. es ist ein Ueberschuss von doppelt-weinsteinsaurem Natron vorhanden und folglich alles Kali ausgeschieden. Gebraucht man für die erste Portion nur ebensoviel als für die Weinsteinlösung, so ist der Versuch zweifelhaft, indem nun bloss Weinstein vorhanden ist. Man muss dann die Probe mit einem ferneren Zusatz von doppelt-weinsteinsaurem Natron eindampfen, bis sie der obigen Bedingung entspricht. Das Auswaschen wird nun so lange fortgesetzt, bis 10 Cubikcentimeter Waschwasser ebensoviel Alkali verlangen, wie 10 Cubikcentimeter Weinsteinlösung. Man bringt jetzt das Filter mit dem Weinstein in ein Becherglas, setzt Lackmustinctur hinzu, erhitzt zum Kochen, und titirt auf blau. Die Berechnung geschieht in bekannter Weise, indem jedes Cubikcentimeter Normalalkali  $\frac{1}{1000}$  Atom Kali vorstellt.

Das Filter ist allerdings mit Weinsteinlösung benetzt, allein seine Wirkung ist höchst unbedeutend. Ein Filter von 115mm Durchmesser mit Weinsteinlösung benetzt und bedeckt ablaufen gelassen, wurde bei Zusatz von Lackmus durch 1 Tropfen Normalalkali blau.

Ist das Kali in einer alkalischen Form vorhanden wie in der Pottasche, so ist der Versuch noch einfacher. Die alkalimetrische Operation genügt hier nicht allein, weil auch Natron vorhanden sein kann, was aber nicht gesucht wird. Man sättige die gelöste Kaliprobe mit Weinsteinsäure aus einem tarirten Gefässe, und setze nach der Sättigung noch eine gleiche Menge Weinsteinsäure, als wie schon verbraucht wurde, hinzu, verdampfe zur Trockne und verfahre dann wie oben. Die Resultate sind sehr genau.

**Kohlensäure-Bestimmung.** Eine sehr scharfe und rasch fördernde Bestimmung freier Kohlensäure auf alkalimetrischem Wege ist von Pettenkofer<sup>1)</sup> angegeben worden. Er lässt dieselbe von einer gemessenen und überschüssigen Menge Barytwassers absorbiren, und bestimmt alkalimetrisch den Rest des Barytwassers durch ein eigenthümliches Verfahren, welches die Filtration des Gemenges überflüssig macht.

Zu diesem Zwecke bedient er sich des Curcumapapieres (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 276), welches aus sehr weissem und etwas dickem Filtrirpapier durch Eintauchen in einen weingeistigen Auszug der Curcumawurzel und Trocknen im Dunkeln bereitet wird. Da dieser gelbe Farbstoff sehr dem Ausbleichen am Lichte ausgesetzt ist, so muss man dies Papier im Dunkeln, etwa in Mappen, aufbewahren.

Nachdem die Kohlensäure von dem Barytwasser verschluckt ist, muss das Gemenge noch stark reagiren. Man misst nun den Ueberschuss des Baryts mit einer titrirten Säure zurück, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf das Curcumapapier aufsetzt.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Supplementbd., S. 23.

Wenn sich die Flüssigkeit in das Curcumapapier hineinzieht, concentrirt sie sich am Rande des Tropfens, wo die alkalische Flüssigkeit durch einen schmalen Rand des Tropfens in das dahinter liegende Papier zieht. Es geben sich durch diese Concentration die kleinsten Mengen von Baryt durch einen rothbraunen Rand zu erkennen. Obgleich im Ganzen Lackmuspigment empfindlicher ist als das Curcumapigment, so giebt doch das Curcumapapier durch diese Manipulation eine ebenso grosse Schärfe, ja fast noch eine grössere als die Lackmustinctur, welche sich zu demselben Verfahren nicht eignet, weil das Lackmuspigment in Wasser zu löslich ist, und deshalb auf dem Papier schnell seinen Platz ändert. Die Operation ist beendet, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit in dem Curcumapapier sich verzieht, ohne einen braungefärbten Ring zu bilden. Man beobachtet sogleich beim Aufsetzen weil sich ein schwachgefärbter Ring nach einiger Zeit ins Papier verzieht und dann nicht mehr kenntlich ist.

Pettenkofer benutzt als Säure eine Lösung der Kleesäure von der Stärke, dass 1 Cubikcentimeter derselben gleich einem Milligramm Kohlensäure ist.

Um eine solche Säure darzustellen, hat man 2,8636 Grm. krystallisirte Kleesäure zu 1 Liter zu lösen. Die Kleesäure hat allerdings den Vorthail, dass man durch eine blossе Wägung eine titrirte Säure darstellen kann, allein die so verdünnte Säure ist nicht haltbar sie wird mit der Zeit schwächer ohne sichtbare Schimmelbildung. Der gebildete klee-saure Baryt verhindert zwar die Messung nicht, allein er fördert sie auch nicht, da jeder Niederschlag die Farbenveränderung eher verdeckt. Man kann sich deshalb auch sehr gut der Zehntel-Salpetersäure bedienen, welche absolut haltbar ist, und mit Baryt keinen Niederschlag bildet. Diese Säure kann man aus normaler Salpetersäure bereiten, oder man stellt sie auf Zehntel-Kleesäure, die man zu diesem Zwecke frisch bereitet, nach bekannten Verfahrensarten. Sehr ist darauf zu achten, dass das Barytwasser keine Spur von ätzendem Kali oder Natron enthalte. Die kleinsten Spuren machen das Titriren des Baryts bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt unmöglich. Das gebildete klee-saure Kali setzt sich nämlich mit kohlensaurem Baryt in kohlensaures Kali und klee-sauren Baryt um, wodurch die bereits verschwundene alkalische Reaction von neuem wieder erscheint. Dies würde erst mit dem Verschwinden des kohlensauren Baryts aufhören, und man hätte diesen mitgemessen, während man ihn durch den Minderverbrauch von titrirter Säure finden will.

Die Methode Pettenkofer's dient vorzugsweise zur Messung freier Kohlensäure in der Luft, in ausgeathmeter Luft, in Brunnen- und Regenwasser. Die ausgedehnte Anwendung ist bei der grossen Arbeit über die Respiration gemacht worden <sup>1)</sup>.

## II. Oxydationsanalysen.

Unter den vielen möglichen Combinationen haben sich die folgenden vier als die besten alle Fälle umfassenden herausgestellt:

1. Uebermangansäures Kali (Chamäleonlösung) gegen Eisenoxydul oder Kleesäure;
2. Chromsäure gegen Eisenoxydul;

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Supplementbd. S. 52.



3. Jod gegen unterschwefligsaures Natron;
4. Jod gegen arseniksaures Natron.

### 1. Chamäleon gegen Eisenoxydul.

Das Wichtigste über diese Methode ist bereits (s. Eisen 2. Aufl. Bd. I, S. 914) mitgetheilt worden. In einer neueren Arbeit von Löwenthal und Lensen <sup>1)</sup> ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Wirkung des Chamäleons nicht ganz sicher ist, wenn die Menge der anwesenden Salzsäure wechselnd ist. Die Unsicherheit rührt davon her, dass ein Theil der Salzsäure selbst oxydirt wird, weshalb bei viel Salzsäure grössere Mengen von Chamäleon aufgehen. Auch bemerkt man häufig einen schwachen Geruch nach Chlor, wenn die freie Salzsäure zu hoch kommt. Die Verfasser kommen zu dem Resultate, welches auch von Fresenius <sup>2)</sup> bestätigt wird, dass die Margueritte'sche Methode zuverlässig sei, wenn das Eisen einzig als Sulfat gelöst ist, wenn wenig freie Schwefelsäure vorhanden ist, und wenn ein Abzug für die Rothfärbung der Flüssigkeit stattfindet.

Mit diesen Bedingungen verliert die Chamäleonmethode fast ihre ganze Anwendbarkeit.

Wenn man auch metallisches Eisen leicht in Schwefelsäure auflösen kann, so kann man doch keine Eisenoxyderze damit anschliessen, und überhaupt wird sich kaum eine Analyse darbieten, die nicht mit Salzsäure vorbereitet ist. Ferner enthält das Chamäleon nach seiner Bereitung mit chlorsaurem Kali immer grosse Mengen Chlorkalium, welches durch Zusatz von Schwefelsäure freie Salzsäure giebt. Man müsste also die Chamäleonlösung aus krystallisirtem übermangansauren Kali darstellen, wodurch sie sehr theuer würde, und bei ihrem doch nicht vollständig haltbaren Titer kaum einen Ersatz für den höheren Aufwand gäbe. Glücklicher Weise ist die Sache nicht ganz so schlimm. Nimmt man den Titer ebenfalls mit salzsäurehaltiger Flüssigkeit, wendet überhaupt eine starke Verdünnung <sup>3)</sup> an, und färbt das verdünnende Wasser erst mit Chamäleonlösung rosenroth, so sind die Resultate doch sehr brauchbar, und hierin mag es liegen dass die Thatsache nicht eher aufgefunden wurde.

### 2. Chromsäure gegen Eisenoxydul.

Diese von Penny und Schabus angegebene Methode beruht auf der Zersetzung der freien Chromsäure durch Eisenoxydulsalze:



2 Atome Chromsäure und 6 Atome Eisenoxydul geben 1 Atom Chromoxyd und 3 Atome Eisenoxyd. In neutraler Lösung scheint die Zersetzung nicht oder nur theilweise vor sich zu gehen, indem man die gelbe Farbe der chromsauren Salze erkennen kann. Die freien Säuren können Schwefelsäure oder Salzsäure sein, wogegen das Eisenoxydul keine Salpetersäure verträgt.

Das doppelt-chromsaure Kali hat als oxydirende Substanz die wesentlichen Vorzüge, dass seine Lösung ganz titerbeständig ist, dass man

<sup>1)</sup> Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. I, S. 329. — <sup>2)</sup> Ebendas. S. 361.

<sup>3)</sup> Es ist wesentlich, dass die Flüssigkeit hinreichend verdünnt sei; sonst sind die Resultate allerdings ungenau, wie die Versuche im hiesigen Laboratorium seit Jahren ergeben haben.

es sehr leicht im chemisch-reinen Zustande herstellen kann, dass es kein Krystallwasser enthält, und dass es, durch gelindes Schmelzen von seinem hygroskopischen Wasser befreit, sich sehr lange aufbewahren lässt, ohne dass es sich verändert. Das reine Salz wird in einer Porcellanschale bei sehr gelinder Wärme geschmolzen und mit einer Glasplatte bedeckt unter einer Glocke erkalten gelassen. Es zerfällt dabei in ein grobkörniges Pulver, welches gerade zur Abwägung passend ist.

Mit dem chromsauren Kali kann nun zuerst Eisenoxydul direct bestimmt werden, sodann alle diejenigen Stoffe welche Eisenoxydul zu oxydiren im Stande sind durch die Restmethode. Es gehören dazu diejenigen Hyperoxyde und Säuren, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln. Bei Gegenwart von überschüssigem Eisenoxydulsalz entwickelt sich kein Chlor, dagegen ist eine äquivalente Menge Eisenoxydul oxydirt. Den Rest bestimmt man durch die Analyse, und erfährt so die Menge des Körpers, welcher das Eisen oxydirt hat.

Die anzuwendende Flüssigkeit hat bei der Empfindlichkeit der Enderscheinung am besten Zehntel-Normalstärke. Nimmt man das Atomgewicht des Chroms nach den neuesten Untersuchungen zu 26,24 an, so ist das doppelt-chromsaure Kali 147,59; und da 2 At. Chromsäure nur 3 At. Sauerstoff abgeben, so wird man zur normalen Flüssigkeit  $\frac{1}{3}$  At. und zur zehntel-normalen  $\frac{1}{30}$  At. doppelt-chromsaures Kali zu nehmen haben. Man wäge also  $\frac{147,59}{30}$  oder 4,9197 Grm. doppelt-chromsaures Kali ab, und löse es zu 1 Liter. Von dieser Flüssigkeit ist jeder Cubikcentimeter =  $\frac{1}{10000}$  At. Eisen oder eines jeden Körpers, der 1 At. Sauerstoff abgeben kann.

Es kommt nun darauf an, das Ende der Operation, d. h. denjenigen Moment zu erkennen, wo die letzte Spur Eisenoxydul zerstört worden ist. Da die Chromsäure nur auf Eisenoxydul wirkt, so ist einleuchtend, dass Eisen, wenn es nicht schon vorher Oxydul ist, in diesen Zustand übergeführt werden muss. Dies kann durch metallisches Zink, durch schweflige Säure oder durch Schwefelwasserstoff, durch die beiden letzteren im Kochen, geschehen, wie anderweitig gezeigt wird.

Um nun die Oxydation des Eisenoxyduls zu erkennen, bedient man sich des Ferridcyankaliums. Dieses giebt mit Eisenoxydulsalzen eine blaue Fällung, dagegen mit Eisenoxydsalzen eine bräunliche Färbung, die keine Spur von blau enthält. Man löst eine kleine Menge Ferridcyankalium in destillirtem Wasser auf, lässt diese in eine kleine Handpipette aufsteigen, und macht mit dieser eine Anzahl kleiner Tropfen auf einen glatten Porcellanteller. Während nun die Eisenoxydullösung unter der Quetschhahnbürette steht, nimmt man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab einen Tropfen der Flüssigkeit heraus und lässt ihn zu einem Tropfen der Ferridcyankaliumlösung laufen. So lange noch blaue Färbung entsteht, ist noch Eisenoxydul vorhanden. Die anfangs glänzend blaue Farbe nimmt nach und nach an Schönheit ab, wird trübe, dann grünlich durch das zunehmende Eisenchlorid, und gegen Ende ist das Braune vorwaltend mit noch einem Stich in Grün. Sobald auch dieses verschwindet, ist die Operation vollendet. Obgleich diese Arbeit eine Tüpfelanalyse ist, so ist sie doch nicht so zeitraubend als man glauben sollte, und die Erfahrung giebt eine solche Sicherheit dass man eine Bestimmung bis auf einen einzigen Tropfen genau in kurzer Zeit ausführen kann.

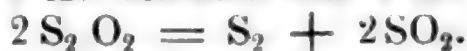
## 3. Jod gegen unterschwefligsaures Natron.

Diese Methode ist kurz in Bd. I, S. 926 erwähnt, und auch dort gesagt worden, dass ausführliche Versuche über ihre Anwendbarkeit noch nicht vorlägen. Das ist unterdessen geschehen. In Mohr's Lehrbuch der Titrimethode 2. Aufl. ist diese Methode ausführlich von S. 230 bis 287 behandelt. Die Wechselwirkung der Stoffe ist folgende:

Das unterschwefligsaure Natron hat die Formel  $\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 5\text{HO} = 124$ . Wenn es mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zusammenkommt, so binden 2 At. unterschweflige Säure 1 At. Sauerstoff aus 1 At. zersetzten Wassers, und es entsteht Tetrathionsäure und Jodwasserstoff:



In der Flüssigkeit kann man durch Baryt keine Spnr Schwefelsäure entdecken. Es ist Regel dass das unterschwefligsaure Natron in schwachsaure Flüssigkeiten kommè, in denen bereits das zu messende Jod vollkommen ausgeschieden ist. Ist dies der Fall so geht die unterschweflige Säure regelmässig in Tetrathionsäure über ohne von der Säure zersetzt zu werden. Sonst wird das Salz von freien Säuren zersetzt und es entstehen 2 At. Schwefel und 2 At. schweflige Säure:



Die 2 At. schweflige Säure nehmen um in Schwefelsäure überzugehen 2 At. Sauerstoff resp. Jod auf, sind also doppelt so stark in Bezug auf die Jodlösung als die unterschweflige Säure, woraus sie entstanden sind, welche nur 1 At. Sauerstoff zu Tetrathionsäure aufnimmt:



Es muss also die Bildung von schwefliger Säure vermieden werden, die sich übrigens jedesmal durch Trübung von gleichzeitig ausgeschiedenem Schwefel verräth. Gegenwart von einfach- und doppeltkohlensaurem Alkali bringt eigenthümliche Störungen in dem Gleichbleiben der Resultate hervor, weshalb diese grundsätzlich zu vermeiden sind.

Chlor und Brom wirken ganz verschieden von Jod, indem sie Schwefelsäure bilden. Nach der Wechselwirkung von unterschwefligsaurem Natron mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure, durch Barytsalze zu erkennen. Chlor muss also immer vorher durch Jodkalium in eine äquivalente Menge Jod umgesetzt sein,

Die Maasflüssigkeiten sind:

1. Zehntel-Jodlösung, durch Auflösen von  $\frac{1}{10}$  At. Jod  $= 12,7$  Grm. mit etwa 18 Grm. Jodkalium zu 1 Liter.

2. Zwei Zehntel unterschwefligsaures Natron durch Auflösen von  $\frac{2}{10}$  At. unterschwefligsaurem Natron oder 24,8 Grm. zu 1 Liter. Wenn dieses Salz ganz rein war, so ist die Lösung 2 ganz gleichwerthig der von 1, und gleiche Volumina beider Flüssigkeiten zersetzen sich genau.

Das Ende der Zersetzung wird immer durch Stärkelösung erkannt, welche mit dem Jod die bekannte blaue Farbe erzeugt. Man kann auf das Verschwinden der blauen Farbe oder auf das Entstehen derselben arbeiten. Der erste Fall tritt ein, wenn Jod bereits ausgeschieden ist und gemessen wird; der zweite Fall, wenn reducirende Körper, wie unterschwefligsaures Natron, Schwefelwasserstoff, direct gemessen werden.

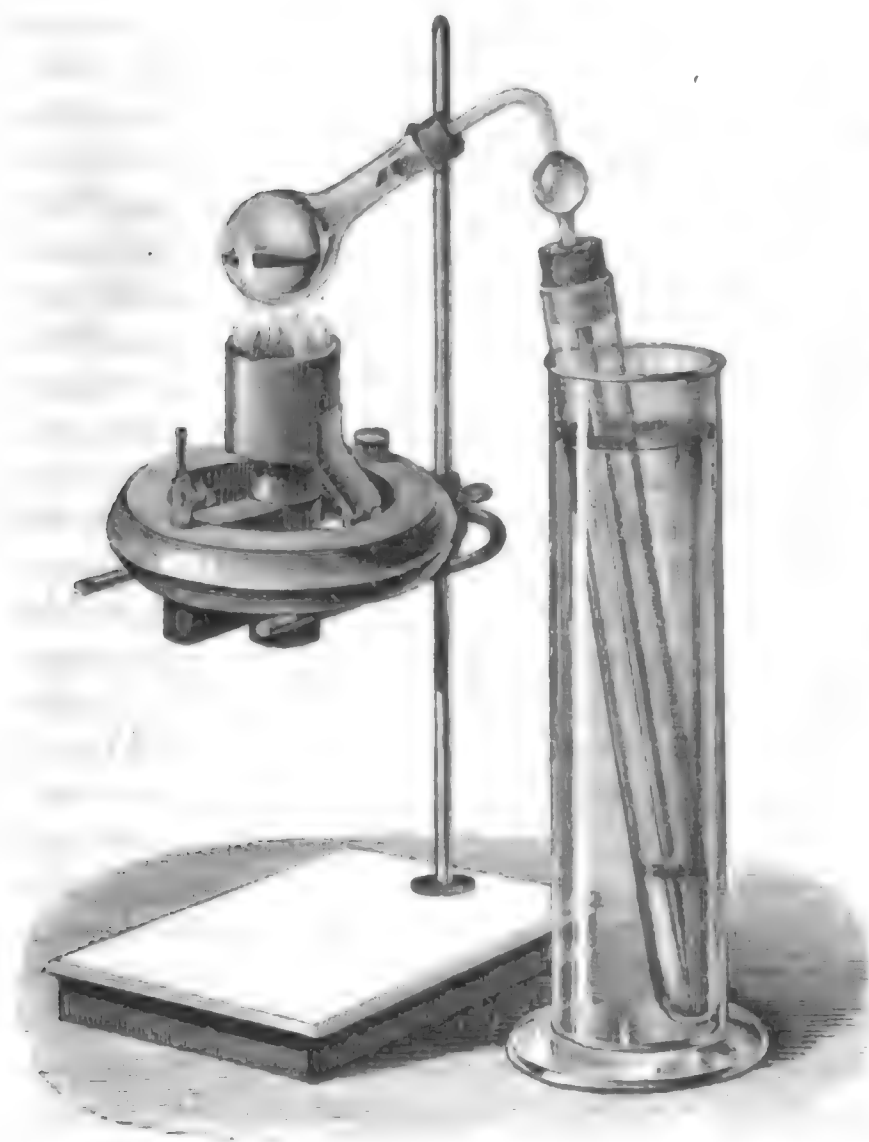


Die Stärkelösung, durch Kochen der Stärke mit Wasser und nach dem Absetzen in hohen Cylindern durch Filtriren bereitet, hält sich nicht lange. Wenn sie zersetzt ist giebt sie mit Jod eine braune aber keine blaue Farbe. Nach Mohr wird dieselbe haltbar gemacht, wenn man die klar filtrirte Lösung mit Kochsalz sättigt. Noch haltbarer und selbst bei starker Verdünnung nicht mehr der Veränderung unterworfen wird sie, nach demselben, durch Zusatz von Chlorzink.

Man rührt die Stärke mit wenig Wasser an, setzt dann eine concentrirte eisenoxydfreie Chlorzinklösung zu, wodurch die Stärke in der Kälte bis zum Fadenziehen aufgeschlossen wird. Man verdünnt mit Wasser und lässt die Hüllen der Stärkekörnchen in hohen Cylindern absetzen. In der Mehrzahl aller Fälle und namentlich bei allen chlorometrischen Messungen kann man diese Lösung anwenden. Man bewahrt den grössten Theil des Präparats im Keller und nur eine kleine Flasche im Laboratorium. In offenen Flaschen welche einen Sommer über täglich im Sonnenlichte standen, war diese Flüssigkeit ganz unverdorben geblieben.

Nur wenige Körper werden direct mit Jodlösung gemessen, wie Schwefelwasserstoff; alle sauerstoffhaltigen mit Salzsäure Chlor gebenden Körper bedürfen einer vorbereitenden Behandlung, wodurch der Sauer-

Fig. 83.



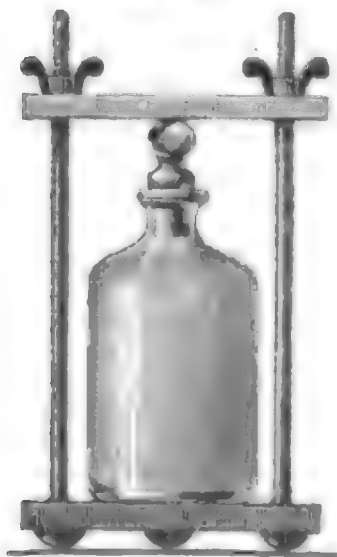
Joddestillation.

stoff in eine gleichwerthige Menge Jod umgesetzt wird. Dies geschieht entweder durch Destillation mit starker Salzsäure und Auffangen des Chlorgases in reiner Jodkaliumlösung, oder leichter durch Digestion mit Jodkalium und Salzsäure in einer hermetisch verschlossenen Flasche. Die Destillation geschieht sehr leicht in dem Apparate Fig. 83. Ein kleines Kölbchen von 55 bis 60 Cubikcentimeter Inhalt bis an den Hals, ist mit einem reinen Kork mit Leitungsröhre verbunden. Dieselbe hat eine aufgeblasene Kugel und ist in eine dünne Spitze ausgezogen, beides um ein etwaiges Zurücksteigen eine Zeit lang un-

schädlich zu machen. Die Leitungsröhre geht durch einen losen Kork in die verdichtende Glasröhre von 320 bis 340<sup>mm</sup> Länge und 25 bis 30<sup>mm</sup>

Weite, und diese steht selbst in einem starken Glaszylinder von gleicher Höhe und 60 bis 70<sup>mm</sup> Weite, oder wie man ihn gerade hat. Der ganze Apparat steht ohne alles Stativ durch das im äusseren Cylinder befindliche Kühlwasser fest. Man füllt eine mehr als hinreichende Menge Jodkaliumlösung in den inneren Cylinder, dann die Substanz in das Kölbchen, übergiesst sie mit einer reichlichen Menge starker Salzsäure, verbindet die Röhre durch starken Druck mit dem Kölbchen und stellt die Flamme darunter. Die Entwicklung des Chlorgases beginnt bald, und wenn sie lebhaft geht mässigt man die Flamme, dass sie gleichmässig fortschreite ohne aber dass die Flüssigkeit zurücksteige. Sobald Chlor einstreicht scheidet sich Jod ab, welches gelöst bleibt so lange genügendes Jodkalium vorhanden ist. Scheidet sich Jod aus so schadet das an sich nichts so lange die Lösung braun gefärbt bleibt; auch kann man in diesem Falle etwas Jodkalium-Flüssigkeit nachgiessen. Sobald man an dem knatternden Geräusch der Blasen hört, dass reiner Wasserdampf übergeht und dass kein permanentes Gas also auch kein Chlor mehr vorhanden ist, und auch die Farbe der kochenden Flüssigkeit ein Ende der Zersetzung anzeigt, zieht man den Destillationsapparat, an dem dicken Korke angefasst, aus der Röhre, spritzt die Röhre äusserlich ab und stellt ihn zur Seite. Man leert den Inhalt der Glasröhre in eine weithalsige Flasche aus und spült nach, und beginnt eine zweite Destillation derselben Flüssigkeit nachdem man etwas Jodkalium vorgelegt hat. Es werden so die letzten Spuren Chlor ausgetrieben und sichtbar, indem sie die Jodkaliumlösung gelb färben. Nach Vereinigung beider Destillate setzt man Chlorzinkstärke zu und titirt mit unterschwefligsaurem Natron auf Verschwinden der blauen Farbe. Statt der Destillation kann man nach Mohr <sup>1)</sup> bei allen einfachen Fällen die Digestion in dem Apparate Fig 84 anwenden. Die dazu zu verwendende Flasche von 30 bis 200 Cubikcentimeter Inhalt muss einen

Fig. 84.



Digerirflasche.

sehr gut passenden Glaspfropfen haben, dessen letztes Einschleifen man am besten selbst übernimmt. Die gewogene Substanz kommt mit einem kleinen Ueberschuss von Jodkalium und freier Salzsäure in die Flasche, auch kann man eine Messerspitze voll doppelt-kohlensaures Natron hineinwerfen, um durch die rasch entwickelte Kohlensäure den Sauerstoff der Luft zu verdrängen, welcher auf die nicht zersetzte Jodwasserstoffsäure wirken könnte. Man setzt den Pfropfen ein, und klemmt ihn durch die Flügelmutter des Gestelles fest. Das Glas lässt man ganz untergetaucht in heissem Wasser eine halbe Stunde lang stehen, und dann an der Luft abkühlen, wobei sich alles Jod wieder verdichtet. Nach dem Oeffnen desselben kann man die Messung des ausgeschiedenen Jods in der Flasche selbst vornehmen, wenn diese geräumig genug ist. Hierbei ist gar kein Verlust möglich, und die Resultate stimmen sehr genau unter einander und mit der Zusammensetzung bekannter Stoffe.

Von den hier zur Sprache kommenden Stoffen ist nur einer, wel-

<sup>1)</sup> Lehrb. d. Titrimethode, 2. Aufl. S. 289.

cher bei der Destillation mit Salzsäure kein Chlor entwickelt, wohl aber bei der Digestion mit Jodkalium und Salzsäure, und dieser ist Eisenoxyd. Man kann dieses Verhalten sehr gut zur gleichzeitigen Bestimmung von Eisenoxyd und anderen Hyperoxyden benutzen. Es soll z. B. in einem Braunstein das Manganhyperoxyd und das Eisenoxyd bestimmt werden; so destillirt man erst mit Salzsäure in dem Apparate Fig. 83 und erhält eine dem Manganhyperoxyd entsprechende Jodmenge; den Inhalt des Kölbchens digerirt man in dem Apparate Fig. 84 mit Jodkalium, und erhält dadurch das dem Eisenoxyd entsprechende Jod ausgeschieden.

Diese Methode ist die schönste und genaueste in der ganzen Maassanalyse. Sie kann an die Stelle der Bunsen'schen treten, welche Bd. I, S. 917 näher beschrieben worden ist. Vor dieser hat sie den Vorzug einer sehr haltbaren nicht flüchtigen Messflüssigkeit, die nicht wie die schweflige Säure, an eine bestimmte Verdünnung gebunden ist; und weil diese Messflüssigkeit nicht flüchtig ist kann man in einer Operation austitriren, ohne der Jodlösung zu bedürfen. Die Anwendung der Digestion statt der Destillation ist nicht nothwendig an diese Methode gebunden, sondern konnte auch bei der Bunsen'schen Messung stattfinden. Die ganze Ausführung ist jetzt so einfach und sicher, dass sie gar nichts zu wünschen übrig lässt.

Man gebraucht die Zehntel-Jodlösung überhaupt nur in wenigen Fällen, wie bei Schwefelwasserstoff und unterschwefliger Säure, und hierbei ist sie auch unentbehrlich. Sieht man von diesen beiden Bestimmungen ab, so braucht man die Jodlösung nur zur Titerstellung des unterschwefligsauren Natrons. Diese kann man aber auch, nach Bunsen's Vorgang, durch doppelt-chromsaures Kali bewirken, und dann braucht man gar keine Jodlösung mehr. Bunsen destillirte eine gewogene Menge doppelt-chromsaures Kali mit Salzsäure in Jodkalium hinein, und bestimmte das ausgeschiedene Jod. Leichter und ebenso sicher bedienen wir uns der oben beschriebenen  $\frac{1}{30}$  Chromlösung (mit 4,9197 Grm. doppelt-chromsauren Kalis im Liter). Diese pipettirt man ab, setzt Jodkalium und Salzsäure hinzu und misst nun das ausgeschiedene Jod. Nur bei einer sehr starken Verdünnung tritt die Wechselwirkung nicht sogleich sondern erst nach einiger Zeit oder nach geschehener Digestion ein. Die Zehntel-Jodlösung hat bei der Flüchtigkeit des Jods immer den Nachtheil, dass eine öfters geöffnete Flasche allmähig Jod verliert, wodurch die Lösung schwächer wird. Die Chromlösung ist absolut haltbar. Man stellt also vor einem Versuche den Werth der unterschwefligsauren Natronlösung auf die  $\frac{1}{30}$  Chromlösung und reducirt die verbrauchten Mengen der ersteren Flüssigkeit nach diesem Versuch auf die Chromlösung, wodurch sie Zehntel-normal werden und die Anwendung der Tafeln gestatten.

#### 4. Jod gegen arsenigsaures Natron.

Das Wichtigste von dieser Methode ist bereits Bd. I, S. 923 u. folgd. mitgetheilt.

Die Zehntel-Lösung enthält 4,95 Grm. reine arsenige Säure mit 10 bis 12 Grm. krystallisirtem kohlensauren Natron zu 1 Liter gelöst, und sie ist gleichwerthig der Zehntel-Jodlösung. Durch die Vortrefflichkeit der zuletzt beschriebenen Methode Nr. 3 hat die Anwendung der arsenigen Säure eine grosse Beschränkung erfahren, und es bleibt ihr eigentlich nur die Chlo-



rometrie der unterchlorigsauren Salze, während alle anderen Bestimmungen dem unterschwefligsauren Natron anheim gefallen sind. Dieses eignet sich aber gar nicht zur Messung unterchlorigsaurer Salze, da es eine saure Flüssigkeit erfordert, in welcher auch die chlorsauren Salze zum Theil zersetzt werden. Das arsenigsaure Natron aber gestattet nur die Anwendung einer alkalischen Flüssigkeit, worin gleichzeitig vorhandene chlorsaure Salze nicht zersetzt werden können.

### III. Fällungsanalysen.

Auch hierüber ist schon Einiges Bd. I, S. 928 mitgetheilt worden. Es lassen sich die hierher gehörenden Arbeiten nicht so unter einen Gesichtspunkt bringen, wie die Oxydationsanalysen, da fast jede Bestimmung mit einem andern Körper und einer andern Enderscheinung beendigt wird. Die in diesem Felde gemachten Verbesserungen können in Folgendem eingereiht werden.

Es ist nur noch übrig, die verschiedenen für denselben Körper anwendbaren Methoden zusammenzustellen, und dazu dürfte sich die alphabetische Aufstellung besonders empfehlen. Die einzelnen Methoden werden der Kürze wegen nur so bezeichnet, dass ein Missverständniss nicht stattfinden kann.

#### Alphabetische Aufstellung der Parallelmethoden für volumetrische Bestimmungen<sup>1)</sup>.

**Ammoniak, freies,** kann alkalimetrisch bestimmt werden, indem man Normalsäure zufügt, bis die zwiebelrothe Färbung der Lackmustrinctur eintritt. (M. T. S. 74.)

**Ammoniak, kohlensaures,** wird nur durch Rückmessen bestimmt, indem man mit der Säure überschreitet, die Kohlensäure wegkocht und dann den Ueberschuss der Säure mit Normalalkali zurückmisst.

**Freies und kohlensaures Ammoniak** können sehr genau durch Silberlösung bestimmt werden, wenn kein anderes fixes Alkali vorhanden ist. Man übersättigt mit Salzsäure und dampft zur Trockenheit ab, indem man zuletzt auf etwa 110°C. erwärmt. Den gebildeten Salmiak misst man mit  $\frac{1}{10}$  Silberlösung unter Zusatz von neutralem chromsauren Kali als Indicator.

**Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen** kann direct und als Rest bestimmt werden (M. T. S. 78.); direct wenn man es durch Kochen mit Aetzkali austreibt und in einer gemessenen Menge vorgeschlagener Normalsäure auffängt, von der man nachher den Rest der freien Säure mit Normalalkali bestimmt; als Rest indem man das gewogene Ammoniaksalz mit einem Ueberschuss von Normalalkali kocht bis kein Ammoniak mehr in den Dämpfen enthalten ist, und dann den Rest des Alkalis mit Normalsäure zurückmisst. Indem das Ammoniak verflüchtigt wird, geht dessen Säure an das Alkali und sättigt eine dem Ammoniak gleichwerthige Menge desselben. Man kann auch normal-kohlensaures Natron, mit 53 Grm. Salz im Liter, anwenden.

<sup>1)</sup> Die Citate M. T. beziehen sich auf die Seitenzahlen in „Mohr's Titrimethode, 2. Aufl. 1862“.

**Antimonoxyd.** Das Antimonoxyd in alkalischer Lösung entfärbt die Jodstärke wie arsenige Säure. Mit Hülfe weinsteinsaurer Salze kann man jedes Antimonoxydsalz in Lösung bringen. Das freie Alkali darf aber nur doppelt-kohlensaures Natron sein. Man löst also das Antimonoxyd oder seine Salze in freier Weinsteinsäure, und setzt dann doppelt-kohlensaures Natron zu bis die Flüssigkeit auf rothes Lackmuspapier schwach alkalisch wirkt, dann Chlorzinkstärke, und misst das Antimonoxyd mit  $\frac{1}{10}$  Jodlösung bis die blaue Farbe eintritt. 1 Cubikcentimeter = 0,0061 Grm. Antimonmetall oder gleich 0,0073 Grm. Antimonoxyd. (M. T. S. 261.)

Schwefelantimon kann mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt werden, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Man setzt nun ein weinsteinsaures Salz und doppelt-kohlensaures Natron zu, und verfährt wie oben.

**Arsenige Säure.** Man bringt die arsenige Säure durch Kochen mit einfach-kohlensaurem Natron in Lösung, setzt Stärke zu, und misst mit  $\frac{1}{10}$  Jod auf blau:

1 Cubikcentimeter = 0,00495 Grm. arseniger Säure. (M. T. S. 261.)

**Baryt.** Aetzender Baryt, Barythydratkrystalle kann ohne Weiteres mit Normalsalpetersäure gemessen werden; kohlensaurer Baryt wird mit einer bestimmten und überschüssigen Menge Normalsalpetersäure gelöst und der Rest der Säure mit Normalalkali zurückgemessen. (M. T. S. 84.)

Barytsalze, wenn keine andere fällbare Substanz vorhanden ist, können mit kohlensaurem Ammoniak kochend gefällt, der kohlensaure Baryt nach dem Auswaschen ebenso bestimmt werden.

Baryt in löslichen Salzen kann direct mit  $\frac{1}{10}$  einfach-chromsaurem Kali gemessen werden. Diese Lösung wird aus 9,735 Grm. einfach-chromsauren Kali zu 1 Liter gelöst bereitet. Die Lösung des Barytsalzes muss neutral sein, was immer durch kohlensaures Natron geschehen kann. Man bringt die Lösung zum Kochen und lässt die chromsaure Kalilösung aus der Blasebürette einlaufen. Durch das Kochen scheidet sich der chromsaure Baryt leicht ab, der zwar in freier Salpetersäure aber nicht in neutralen Flüssigkeiten löslich ist. Lange Zeit kann man von der klaren Flüssigkeit auf ein Uhrglas etwas ausgiessen und hier einen Tropfen Chromlösung zusetzen, um zu sehen ob noch ein Niederschlag entsteht. Gegen Ende lässt man die heisse Flüssigkeit etwas absetzen, und erkennt im durchscheinenden Tageslicht, ob sie einen leichten Stich ins Gelbe hat, womit die Operation beendigt ist. Bei der grossen färbenden Kraft der chromsauren Salze ist dieser Ueberschuss ganz unbedeutend.

Es ist diese Methode eine erweiterte Anwendung des von Rob. Wildenstein <sup>1)</sup> zur Bestimmung der Schwefelsäure angegebenen Verfahrens.

Der Baryt kann auf diese Weise bestimmt werden, selbst wenn Kalk und Strontian vorhanden sind, deren chromsaure Salze in Wasser weit löslicher sind.

**Blei.** Bleioxyd, reines und kohlensaures, lässt sich alkalimetrisch bestimmen, wenn man es in einer gemessenen etwas überschüssigen Menge von Normalsalpetersäure löst, bei nicht völliger Klarheit der

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie Bd. I, S. 323.

Lösung filtrirt, und nun mit normalem kohlensauren Natron zurückmisst bis eine bleibende Trübung entsteht. Man bedarf dazu keiner Lackmustinctur, sondern die Sichtbarkeit des kohlensauren Bleioxyds genügt, das Ende der Erscheinung deutlich zu machen. (M. T. S. 103.)

Fällungsanalysen für Blei sind mehrere in Vorschlag gebracht worden. Wenn keine freie Salpetersäure vorhanden ist, die sonst durch kohlensaures Natron abzustumpfen wäre, so kann man annähernd mit einer  $\frac{1}{10}$  schwefelsauren Kalilösung (8,711 Grm. zu 1 Liter) ausfällen. Das Ende der Erscheinung wird durch Betupfen eines mit Jodkalium und etwas unterschwefligsaurem Natron bestrichenen und wieder getrockneten weissen Schreibpapiers gefunden, bis nämlich kein gelber Fleck von Jodblei mehr entsteht. (M. T. S. 384.)

Die Ausfällung aus alkalischer weinsteinsaurer Lösung mit Schwefelnatrium giebt keine brauchbare Zahlen, da Schwefelnatrium mit dem Schwefelblei zu Boden gerissen wird.

Ebenso ist Ausfällung mit chromsaurem Kali, oder mit phosphorsaurem Natron bei nur vorwaltender Essigsäure als nicht sehr zuverlässig gefunden worden. Für Blei fehlt eine gute Titrimethode die auch auf schwefelsaures Bleioxyd anwendbar wäre, in welcher Form das Blei meistens bei Erzproben auftritt.

Braunstein (vergl. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 359). 1. Chlorometrische Bestimmung. Man wägt den Braunstein zu 0,436 Grm. ( $= \frac{1}{100}$  Atom) ab, und destillirt ihn mit starker Salsäure in dem Apparate Fig. 83 (S. 885) in eine Auflösung von Jodkalium hinein. Um hiervon nicht zu viel zu verwenden, macht man sich eine Lösung von 32 Grm. Jodkalium zu 1 Liter, und schlägt davon soviel Cubikcentimeter vor, als man Procente Manganhyperoxyd erwarten kann. Etwas zuviel oder zu wenig schadet nicht. Die gebildete Jodlösung färbt man mit Stärke blau und titirt mit  $\frac{1}{10}$  unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Die verbrauchten Cubikcentimeter sind ohne Weiteres Procente von Manganhyperoxyd.

2. Mit Kleesäure. Man wägt den Braunstein zu  $\frac{1}{10}$  Atom oder 4,357 Grm. ab und setzt dazu Normalkleesäure aus der Bürette, genau gemessen, und zwar etwas mehr Cubikcentimeter als der Braunstein Procente enthalten kann, dann freie Schwefelsäure, und bewirkt die Zersetzung durch Erhitzen bis keine  $\text{CO}_2$  entwickelt wird. Wenn am Boden des Gefässes keine schwarzen Körner mehr sichtbar sind, so ist genug Kleesäure vorhanden; im andern Falle lässt man noch 5 Cubikcentimeter Kleesäure hinzu und erhitzt von Neuem, bis aller Braunstein zersetzt ist. Man verdünnt zu 300 Cubikcentimeter, lässt absetzen und giesst 100 Cubikcentimeter davon ab, welche mit Chamäleon auf roth titirt werden. Diese Menge verdreifacht würde für die ganze Menge hinreichen. Den Titer des Chamäleons nimmt man mit 10 Cubikcentimeter Normalkleesäure. Man berechnet danach das verbrauchte Chamäleon auf Normalkleesäure und zieht diese Menge von der ganzen Menge angewendeter Kleesäure ab. Die übrigbleibenden Cubikcentimeter sind Procente Manganhyperoxyd.

3. Mit Eisendoppelsalz. Nach dem Atomgewicht ist 1 Grm. Manganhyperoxyd hinreichend um 9 Grm. Eisendoppelsalz zu oxydiren, oder 1,111 Grm.  $\text{MnO}_2 = 10$  Grm. Eisendoppelsalze. Man wägt also den Braunstein zu 1,111 Grm. ab und setzt für je 10 Procent muthmaasslichen Gehaltes 1 Grm. Eisendoppelsalz zu, und danach im Ganzen



1 Grm. mehr; also für 60procentigen Braunstein 7 Grm., für 70procentigen 8 Grm. Eisendoppelsalz, u. s. w. Man setzt Wasser und freie Schwefelsäure zu und erhitzt zum Kochen. Wenn die schwarze Farbe ganz verschwunden ist, so ist genügend Eisensalz vorhanden. Auch kann man eine Reaction mit rothem Blutlaugensalz machen was noch blau gefärbt werden muss. Man verdünnt zu 300 Cubikcentimeter, lässt absetzen, zieht 100 Cubikcentimeter ab und titirt sie mit Chamäleon roth. Diese Menge dreimal genommen ist das Maass des überschüssigen Eisendoppelsalzes. Der Titer wird mit 1 Grm. dieses Salzes genommen; das Chamäleon auf Eisensalz reducirt, von der angewandten Menge Eisensalz abgezogen, lässt x Gramm Eisensalz, die zehnmal genommen den Procentgehalt an  $\text{MnO}_2$  geben.

Statt des Chamäleons kann man auch  $\frac{1}{30}$  Chromlösung anwenden, und hat dann keinen Titer zu nehmen, weil Eisensalz und Chromlösung unveränderlich sind. 1 Cubikcentimeter  $\frac{1}{30}$  Chromlösung ist = 0,0392 Grm. Eisendoppelsalz. (M. T. S. 490.)

Brom (vergl. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 465) kann durch einen Ueberschuss von Jodkalium in freies Jod umgesetzt und dann mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. (M. T. S. 252.)

Bromsäure kann mit Jodkalium und Salzsäure in der Digerirflasche in freies Jod umgesetzt und mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. (M. T. S. 278.)

Ceroxyd. Wird Ceroxydul in Kali vertheilt und Chlor hineingeleitet, so scheidet sich Ceroxydoxydul  $\text{Ce}_2\text{O}_4$  aus. Dies wird gewaschen und entweder mit Salzsäure destillirt, was wegen des Filtrums aber nicht mit der ganzen Menge geschehen kann, das Chlor in Jodkalium aufgefangen und mit unterschwefligsaurem Natron gemessen; einfacher mit dem Filter durch Digestion mit Salzsäure und Jodkalium in der geschlossenen Digerirflasche Fig. 84 (S. 886).

1 Cubikcentimeter  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaures Natron = 0,0138 Grm.

Cer = 0,0162 Grm. Ceroxydul = 0,0174 Grm. Ceroxydoxydul.

(M. T. S. 282.)

Chlor (vergl. 2. Aufl. II, 2, S. 1097).

1. im freien Zustande als Gas oder Chlorwasser.

a. Aufnahme in Jodkalium und Messen mit  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaurem Natron (beste Methode). (M. T. S. 251.)

b. Aufnahme in Eisenoxydulsalz und Rückmessen mit  $\frac{1}{30}$  Chromlösung oder Chamäleon. (M. T. S. 207.)

2. Unterchlorigsäure Salze (vergl. Chlorimetrie, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1097).

a. Direct Messen mit  $\frac{1}{10}$  arsenigsaurem Natron bis kein blauer Fleck mehr auf Jodkalium-Kleisterpapier entsteht (beste Methode); (M. T. S. 295.)

b. mit Eisendoppelsalz und Rückmessen mit Chamäleon oder  $\frac{1}{30}$  Chromlösung. (M. T. S. 207.)

3. As Chlorsäure. Man digerirt das gewogene chlorsaure Salz mit Jodkalium und Salzsäure in der Digerirflasche (Fig. 84 S. 886) und bestimmt das frei gewordene Jod durch  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaures Natron. 1 Cubikcentimeter davon = 0,0012577 Grm. Chlorsäure (beste Methode). — Destillation in Jodkalium hinein ist auch zulässig, aber nicht erforderlich. — Auch mit gewogenen Mengen Eisendoppelsalz

und Salzsäure, Digeriren und Rückmessen des Eisenoxyduls mit Chamäleon oder  $\frac{1}{30}$  Chromlösung. (M. T. S. 276.)

#### 4. Chlor in Chloriden.

a. In neutralen Lösungen. Man setzt einige Tropfen einfach-chromsaures Kali zu und dann  $\frac{1}{10}$  Silberlösung bis eine röthliche Färbung bleibend wird. Wäre Baryt vorhanden so setzt man einen Ueberschuss von reinem Glaubersalz hinzu, und bestimmt ohne Filtration in gleicher Art. 1 Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung =  $\frac{1}{10000}$  At. Chlor oder jeder Chlorverbindung, die 1 At. Chlor enthält. (M. T. S. 314.)

Chromsäure. Digestion mit Jodkalium und Salzsäure und Messen des Jods mit  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaurem Natron (beste Methode); (M. T. S. 279). Zersetzen der angesäuerten chromsauren Verbindung mit einer gewogenen Menge Eisendoppelsalzes und Rückmessen des Eisenoxyduls mit  $\frac{1}{30}$  Chromlösung; ist die chromsaure Verbindung in Lösung, was bei allen ausser dem Bleisalz geschehen kann, so kann man auch mit einer titrirten Lösung von Eisendoppelsalz messen, bis die Flüssigkeit mit rothem Blutlaugensalz eine blaue Färbung auf einem Porcellanteller giebt. (M. T. S. 206.)

Cyan (vergl. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 321). Als Cyanwasserstoffsäure oder einfache lösliche Cyanalkalimetalle.

Man übersättigt mit etwas reinem Kali und misst mit  $\frac{1}{10}$  Silberlösung, bis der Niederschlag sich nicht mehr ganz auflöst, sondern eine Trübung verursacht: 1 Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$  Silberlösung = 0,0052 Grm. Cyan oder 0,0054 Grm. Cyanwasserstoff. Minder genau mit einer ammoniakalischen Kupferlösung bis die blaue Farbe stehen bleibt. (M. T. S. 306 u. 312.)

In Cyankalium bei Gegenwart freier Kohlensäure durch  $\frac{1}{10}$  Jodlösung bis die gelbe Farbe des Jods sich zeigt. (M. T. S. 256.)

Zusammengesetzte Cyanverbindungen werden durch Destillation mit Salzsäure in einem besondern Apparate, Fig. 85, welcher tropfenweises Einfallen von Salzsäure gestattet erst zersetzt, und die verdichtete Blausäure mit  $\frac{1}{10}$  Silberlösung gemessen.

Eisen als Oxydul. 1. Directes Messen mit Chamäleonlösung auf roth; Titerstellung mit gelöstem metallischen Eisen oder Eisendoppelsalz (M. T. S. 160); oder

2. directes Messen mit  $\frac{1}{30}$  Chromlösung bis die blaue Färbung mit rothem Blutlaugensalz aufhört. Bei richtiger Chromlösung ohne Titerstellung. (M. T. S. 218.)

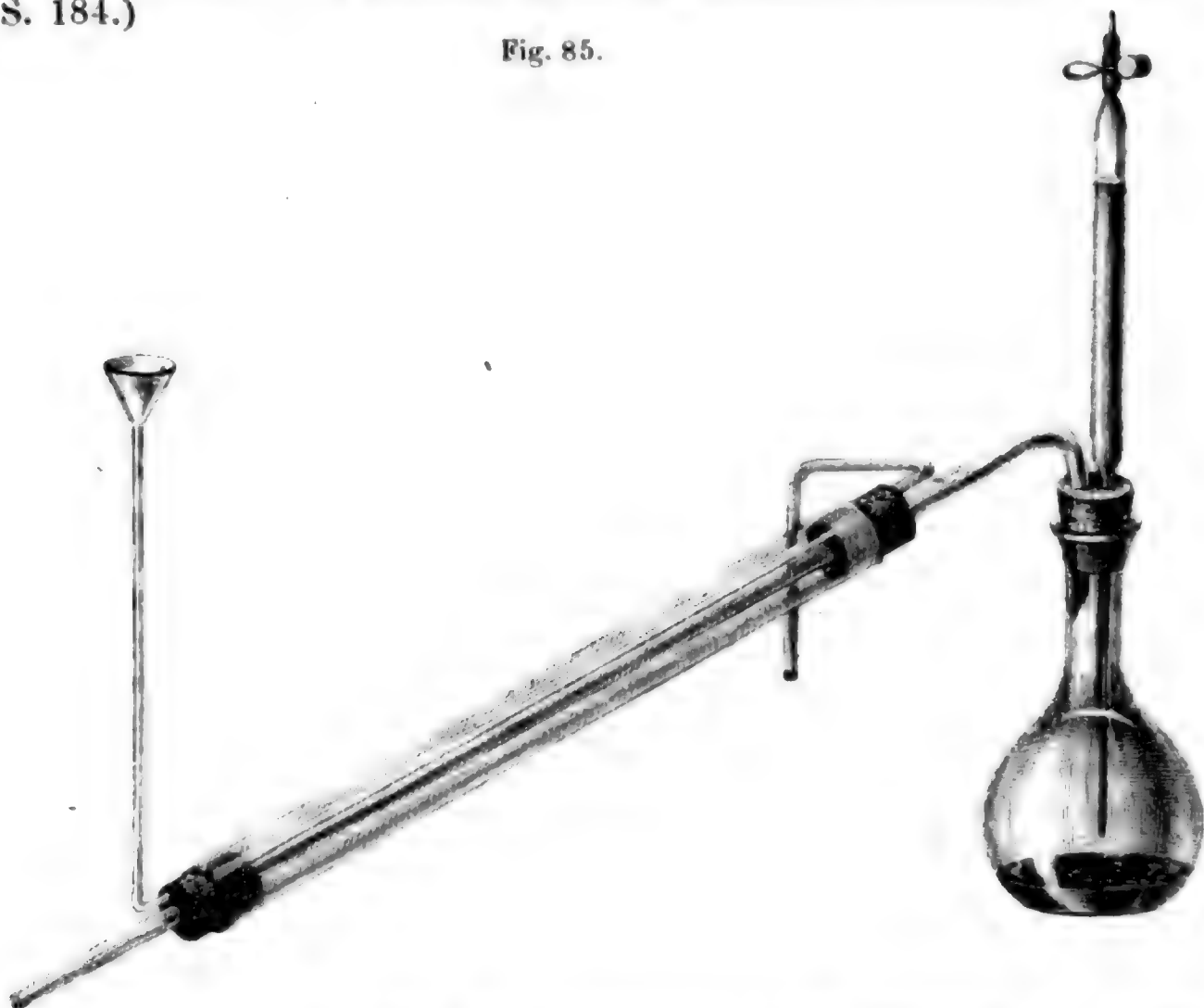
Als Oxyd: Digestion des Chlorids in der verschlossenen Digerirflasche mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure und Messen des ausgeschiedenen Jods mit  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaurem Natron. (M. T. S. 272.)

Ferridcyankalium. Das gewogene Salz wird mit Aetzkali versetzt und mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol kochend zersetzt; Verdünnen zu 300 Cubikcentimeter, Abziehen von 100 Cubikcentimeter und Messen des gebildeten Blutlaugensalzes nach starker Ansäuerung mit Chamäleon; oder Digestion des Salzes mit Jodkalium, schwefelsaurem Zink und freier Säure, Messen des Jods mit  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaurem Natron. (M. T. S. 186.)

Ferrocyanalkalium wird in stark saurer Lösung mit Chamäleon gemessen, bis die rothe Farbe eintritt. Titer wird mit reinem Salze

genommen; oder mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak. (M. T. S. 184.)

Fig. 85.



Harnstoff<sup>1)</sup>. Ausfällen mit einer möglichst neutralen auf reinen Harnstoff titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis ein kleiner Ueberschuss dieses Salzes durch kohlensaures Natron auf einem Uhrgläschen angezeigt wird. (M. T. S. 399.)

Jod. 1. Im freien Zustande: mit  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaurem Natron, welches auf reines Jod gestellt ist; ebenso mit  $\frac{1}{10}$  arsenigsaurem Natron nach Verschwinden der blauen Jodstärkefarbe. (M. T. S. 230.)

2. In löslichen Jodiden:

a. Destillation mit überschüssigem Eisenchlorid, Auffangen des Jods in Jodkalium und Messen wie oben (beste Methode). (M. T. S. 244.)

b. Durch Oxydation mit Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Natron, bis die röthliche Färbung des damit geschüttelten Chloroforms verschwindet. Titerstellung mit gewogenem reinen Jodkalium. (M. T. S. 247.)

Jodkalium kann annähernd mit  $\frac{1}{10}$  Quecksilberchlorid (13,546 Grm. zu 1 Liter) gemessen werden, bis sich ein röthlicher Niederschlag bildet. (M. T. S. 386.)

3. als Jodsäure. Digestion mit Jodkalium und Salzsäure und Bestimmen des freien Jods. (M. T. S. 277.)

Kali. Im reinen und kohlensauren Zustande: alkalimetrisch. In jeder Verbindung: Ausfällen des Kalis durch Abdampfen mit einem Ueberschuss von doppelt-weinsteinsaurem Natron zur Trockne, Ausziehen des Ueberschusses mit kalt gesättigter Weisteinlösung, und alkalimetrische Bestimmung des Weisteins. (M. T. S. 136.)

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 312.



Kalk im reinen und kohlensauren Zustande alkalimetrisch mit neutraler Salpetersäure und neutralem Kali; in jeder Verbindung: Ausfällen mit kleeurem Alkali und Bestimmen der Kleeure durch Chamäleon. (M. T. S. 84.)

Kleeure. Alkalimetrisch wenn keine anderen Säuren vorhanden sind; sonst mit Chamäleon nach starker Ansäuerung bis zum Bleiben der rothen Farbe. Bei verdünnten Lösungen vorheriges Ausfällen mit Chlorcalcium. (M. T. S. 134 u. 160.)

Kohlensäure (s. oben S. 880). Im freien Zustande: Aufnahme in titrirtem Barytwasser und Rückmessen des noch freien Baryts mit  $\frac{1}{10}$  Salpetersäure, bis ein Tropfen auf Curcumapapier keinen rothbraunen Ring mehr bildet (Pettenkofer), oder Abscheidung des gebildeten kohlensauren Baryts und alkalimetrische Bestimmung desselben, oder Verwandeln des kohlensauren Baryts in Chlorbarium und Ausmessen mit  $\frac{1}{10}$  Silberlösung.

Gebundene Kohlensäure kann in passenden Apparaten durch Austreiben in freie verwandelt und ebenso behandelt werden; oder durch den Gewichtsverlust bestimmt werden (vergl. 2. Aufl. Bd. I, S. 137).

Kupferoxyd. Wenn keine Salpetersäure und kein Eisenoxyd vorhanden ist:

1. Digestion mit Jodkalium und Salzsäure und Bestimmen des Jods (M. T. S. 271); oder

2. Reduction der weinsauren alkalischen Lösung mit Traubenzucker, Abscheidung des Kupferoxyduls, und Messen desselben mit Chamäleon nach vorherigem Zusatz von Salzsäure (M. T. S. 225); oder

3. Ausfällen des neutralen Salzes mit metallischem Eisen und Titriren des gebildeten Eisenoxyduls (M. T. S. 179 u. 181; oder

4. Digestion des gebildeten Kupferoxyduls mit Eisenchlorid und Bestimmen des Eisenoxyduls; oder Ausfällen mit Zink und Auflösen des pulverförmigen Kupfers in Eisenchlorid und Bestimmung des Eisenoxyduls (M. T. S. 176); oder

5. Ausfällen der ammoniakalischen Kupferlösung mit Schwefelnatrium bis zum Verschwinden der blauen Farbe. (M. T. S. 394.)

Alle diese Methoden sind nicht sehr genau und nicht zuverlässig genug bei hüttenmännischen Ankäufen, wo es sich um grosse Summen handelt.

Magnesia. Im reinen und kohlensauren Zustande wird sie in gemessener neutraler Salpetersäure gelöst und der Ueberschuss dieser Säure mit normalem Kupferoxyd-Ammoniak zurückgemessen.

Aus Salzen könnte sie, wenn sonst nichts hindert, mit kohlensaurem Natron gefällt und in gleicher Art gemessen werden. (M. T. S. 103.)

Manganhyperoxyd, s. Braunstein (S. 890).

Ozon. Auffangen in Jodkaliumlösung welche mit Kohlensäure gesättigt ist, und Ausmessen des Jods mit  $\frac{1}{100}$  unterschwefligsaurem Natron. (M. T. S. 275.)

Phosphorsäure in essigsaurer Lösung. 1. Ausfällen mit titrirter Eisenchloridlösung bis Blutlaugensalz in einem Betupfungsfiltrat eine blaue Farbe erzeugt. (M. T. S. 387.)

2. Ebenso mit Uranoxydsalzen, bis Blutlaugensalz eine braune Farbe erzeugt. (M. T. S. 390.)

3. Ebenso mit essigsaurem Bleioxyd bis kein Niederschlag mehr erfolgt. (M. T. S. 391.)

Alle diese Methoden sind ungenügend und unbrauchbar wenn Eisenoxyd und Thonerde zugleich vorhanden ist.

Quecksilber als Oxydul. 1. Ausfällen mit  $\frac{1}{10}$  Kochsalzlösung in kleinem Ueberschuss, Filtriren und Rückmessen des Kochsalzes mit  $\frac{1}{10}$  Silberlösung unter Zusatz einiger Tropfen einfach-chromsauren Kalis. (M. T. S. 366.)

2. Ausfällen des Oxyduls mit ungemessener Kochsalzlösung, Filtriren, Ueberführen des Quecksilberchlorürs in Jodid durch Schütteln mit überschüssiger gemessener  $\frac{1}{10}$  Jodlösung, und Rückmessen des Jods mit  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaurem Natron. (M. T. S. 270.)

3. Directe Ueberführung des Chlorürs in Chlorid bei Gegenwart freier Säure mit Chamäleon, bis rothe Färbung eintritt als Oxyd.

Quecksilberoxyd kann durch Kaliumeisencyanid annähernd gemessen werden (M. T. S. 371); ferner durch titrirte Kochsalzlösung wenn kein Quecksilberchlorid vorhanden ist (M. T. S. 368), oder durch Ueberführen des Oxyds in Chlorür durch Zusatz von Kochsalz und Eisenvitriol und Messen mit Jodlösung und unterschwefligsaurem Natron (M. T. S. 270).

Salpetersäure. 1. Kochen mit gewogenen Mengen Eisenoxydulsalz und Rückmessen des Eisenoxyduls mit Chamäleon oder Chromlösung. (M. T. S. 189 u. 227.)

2. Ebenso und Messen des Eisenoxyduls mit Jodkalium und  $\frac{2}{10}$  unterschwefligsaurem Natron.

3. Ueberführen in Ammoniak durch Zink, Destillation des Ammoniaks und Bestimmung desselben. (M. T. S. 86.)

Schwefelsäure, gebundene. 1. Ausfällen mit gemessenem  $\frac{1}{10}$  Chlorbaryum und Rückmessen des Baryts mit  $\frac{1}{10}$  einfach-chromsaurem Kali, bis die Flüssigkeit nach dem Absetzen eine gelbliche Farbe hat.

2. Ausfällen mit gemessenem überflüssigen  $\frac{1}{10}$  Chlorbaryum, Fällen des Baryts mit kohlensaurem Ammoniak, Filtriren und alkalimetrische Messung des kohlensauren Baryts. (M. T. S. 105.)

3. Ausfällen mit  $\frac{1}{10}$  essigsaurem Bleioxyd bis ein Tropfen auf Jodkaliumpapier einen gelben Fleck macht. (M. T. S. 380.)

4. Ausfällen mit Bleisalzen ohne Messung, Zersetzung des gefällten schwefelsauren Bleioxyds mit kohlensaurem Ammoniak, Waschen, und Bestimmen des kohlensauren Bleioxyds mit Normal-Salpetersäure. (M. T. S. 108.)

5. Ebenso wie Nr. 4 aber mit Strontiansalzen.

Schwefelwasserstoff (vergl. Bd. VII, S. 700). 1. Direct durch  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{100}$  Jodlösung, bis die blaue Farbe erscheint. (M. T. S. 259.)

2. Aufnahme in gemessener Menge  $\frac{1}{10}$  arsenigsaurem Natron, Ausfällen des Schwefelarsens mit Säuren, Filtriren, Zusatz von kohlensaurem Natron und Rückmessen der arsenigen Säure mit  $\frac{1}{10}$  Jod. (M. T. S. 299.)

3. Aufnahme in ungemessenem Eisenchlorid, Digestion bei Ausschluss von Luft (Kohlensäure), Messen des gebildeten Eisenoxyduls mit Chamäleon oder Chromlösung. (M. T. S. 195.)

4. Aufnahme in gemessene  $\frac{1}{10}$  Silberlösung, Verdünnung zu 300 Cubikcentimeter, Rückmessen des Silbers in 100 Cubikcentimeter

mit  $\frac{1}{10}$  Kochsalz unter Zusatz von einfach-chromsaurem Kali, bis das rothe chromsaure Silberoxyd entfärbt ist. (M. T. S. 398.)

5. Aufnahme in Aetznatron und Ausfällen mit  $\frac{1}{10}$  ammoniakalischer Zinklösung bis alkalische Bleilösung, tropfenweise daneben aufgesetzt, keine schwarze Linie mehr erzeugt. (M. T. S. 379.)

Schweflige Säure (vergl. 2. Aufl. Bd. I, S. 917). Bei starker Verdünnung mit ausgekochtem Wasser direct mit  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{100}$  Jod auf blau. (M. T. S. 258.)

Silber in Lösung. 1. Ausfällen mit  $\frac{1}{10}$  Kochsalz, bis keine Trübung mehr entsteht. Vergl. Bd. VII, S. 912.

2. Mit einem kleinen gemessenen Ueberschuss von  $\frac{1}{10}$  Kochsalz, dann Zusetzen von etwas chromsaurem Kali und rückwärts mit  $\frac{1}{10}$  Silber. (M. T. S. 338.)

Strontian. Ausfällen mit ungemessener Schwefelsäure, Zersetzung des gewaschenen schwefelsauren Strontians mit kohlsaurem Ammoniak, Bestimmung des gewaschenen kohlsauren Strontians mit Normal-Salpetersäure. (M. T. S. 85.)

Thonerde. In neutralen Salzen Zusatz von Lackmustinctur und Normal-Kali bis die blaue Farbe eintritt. (M. T. S. 123.)

Traubenzucker (vergl. Bd. VII, S. 15 u. den Art. Traubenzucker Bd. VIII). Auflösen einer bestimmten Menge weinsauren Kupferoxyds in Aetzkali, die  $\frac{1}{2}$  Grm. Traubenzucker entspricht (3,685 Grm.), Ersetzen und Zulassen der Zuckerlösung aus der Bürette, bis die einfallenden Tröpfchen kein gelbes Wölkchen auf der Oberfläche mehr erzeugen (s. Sacharimetrie).

Unterchlorigsaure Salze (vergl. oben S. 889) direct mit  $\frac{1}{10}$  arsenigsaurem Natron bis Jodkaliumpapier keinen blauen Fleck mehr zeigt (s. unter Chlor). (M. T. S. 295.)

Unterschweflige Säure durch Jodlösung auf Blau. (M. T. S. 251.)

Uranoxyd. Ausfällen der essigsauren Lösung mit  $\frac{1}{10}$  phosphorsaurem Natron bis ein Tropfen Blutlaugensalz nicht mehr braun gefärbt wird. (M. T. S. 394.)

Weinsteinsäure. Die Hälfte genau sättigen mit Kali, die andere Hälfte dazufügen, Eindampfen mit Chlorkalium, Auswaschen mit kalt gesättigter Weinsteinlösung und alkalimetrische Bestimmung des Weinstens. (M. T. S. 130.)

Zink. 1. In ammoniakalischer Lösung, Ausfällen mit Schwefelnatrium bis ein Tropfen auf einem Porcellanteller auf einen Tropfen Chlornickel gesetzt am Rande einen schwarzen Ring zeigt.

2. Bis mit einem Tropfen alkalischer Bleilösung auf Filtrirpapier ein schwarzer Fleck entsteht. (M. T. S. 376 u. 377.)

3. Bis ein Tropfen Nitroprussidnatrium eine röthliche Färbung bei Betupfungsfiltration zeigt.

4. Als ausgewaschenes Schwefelzink mit Eisenchlorid und etwas Säure digerirt, dann das gebildete Eisenoxydul mit Chromlösung oder Chamäleon gemessen. (M. T. S. 197 u. 229.)

5. Durch Ferridecyankalium ausfällen bis das Salz etwas im Ueberschuss ist. Betupfen von Eisenvitriollösung. (M. T. S. 373.)

Zinn. Die Oxydulverbindung oder Chlorür mit Weinsteinsäure und kohlsaurem Natron in alkalische Lösung bringen, dann mit  $\frac{1}{10}$  Jod auf blau. (M. T. S. 262.)



Tiza heisst in Peru die in den Salpeterschichten dort vorkommenden Knollen von Boronatrocalcit <sup>1)</sup>).

Todtenkopf, *Caput mortuum*, s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 782.

Todtes Meer. Das Wasser des Todten Meeres enthält neben Chlornatrium viel Chlormagnesium (s. unter Salzseen Bd. VII, S. 219).

Tödten des Quecksilbers, syn. Extinction s. 2. Aufl., Bd. II, 3, S. 977.

Töpferthon s. Thon.

Tolen<sup>2)</sup>. Oelartiger Bestandtheil des Tolubalsams. Formel:  $C_{20}H_{16}$ . Das Tolen wird durch Destillation des Balsams mit Wasser erhalten (Deville bekam 0,2 Proc., Scharling 1,1 Proc.), und das übergehende Oel über Kalihydrat rectificirt. Scharling behandelte es noch mit Kalium, welches er einige Zeit damit in Berührung liess, und rectificirte nochmals.

Es ist eine farblose sehr dünne Flüssigkeit von stechendem Geschmack und 0,858 specif. Gewicht bei 10°C. (Kopp). Es siedet bei 170°C. (Deville, Scharling, bei 154°C. bis 160°C. nach Kopp). Die Dampfdichte beträgt 5,1 (Deville).

An der Luft nimmt es rasch Sauerstoff auf (in wenigen Tagen etwa 14 Proc.) und verharzt; auch beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd oxydirt es sich unter Bildung von etwas Kohlensäure, doch liess sich die Oxydation nicht leicht zu Ende führen und ergab keine bestimmt charakterisirten Producte (Scharling).

Beim Vermischen mit Brom entsteht eine schwarzbraune theerartige Flüssigkeit. A. S.

Tolid hat man das dem Phenyl  $C_{12}H_5$  homologe Radical des Toluols  $C_{14}H_7$  genannt.

Tolidwasserstoff, syn. Toluol S. 903.

Tolin, syn. Toluol S. 903.

Tollkirschenöl, ein fettes trocknendes Oel der Samen von *Atropa belladonna* L., goldgelb klar geruchlos von mildem Geschmack; bei 27°C. erstarrt es; sein specifisches Gewicht ist bei 15°C. = 0,925. Es wird als Speiseöl und als Brennöl benutzt.

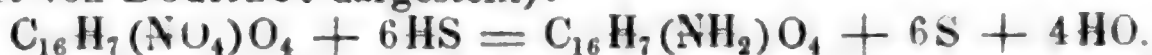
Toluaminsäure, Oxytoluaminsäure, Amidotoluylsäure, Tolalanin. Formel:  $C_{16}H_9NO_4 = HO.C_{16}H_6(NH_2)O_3$  oder  $C_{16}H_6O_2 \left\{ \begin{array}{l} N \\ H_3 \end{array} \right\} O_2$  (Cahours<sup>3)</sup>). Sie entsteht durch Reduction der Nitro-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 49.

<sup>2)</sup> Literatur: Deville, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 151. — E. Kopp, Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XI, p. 425; Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. LXIV, S. 372. — Scharling, Annal. der Chemie und Pharm. Bd. XCVII, S. 71.

<sup>3)</sup> Cahours, Annal. de chim. et de phys., [3.] T. LIII, p. 322; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 17. — P. Griess, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. CXVII, S. 58; Pharmaceut. Centralbl. 1862, S. 648.

toluylsäure mit Schwefelammonium (nach Cahours Angabe wurde sie zuerst von Bouilhet dargestellt):



Bei der Darstellung der Toluaminsäure aus Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium verfährt man in derselben Weise wie bei Benzaminsäure; (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 836). Auch in den Eigenschaften stimmen beide Säuren nahe überein.

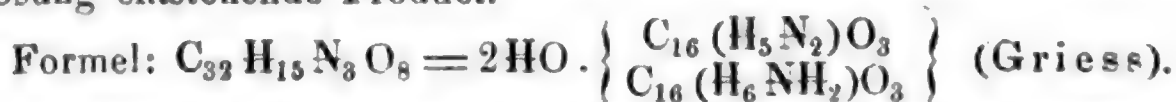
Von ihren Verbindungen ist bekannt:

Chlorwasserstoffsäure Toluaminsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4.\text{HCl}$ , ist wenig löslich in kaltem salzsäurehaltigem Wasser, leichter in der Wärme; beim Erkalten der kochenden Lösung scheidet sie sich in kleinen perlmutterglänzenden Nadeln ab. In Alkohol löst sie sich leichter als in Wasser.

Chlorwasserstoffsäures Toluaminsäure - Platinchlorid:  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4.\text{HCl} + \text{PtCl}_2$ . Beim Kochen von Toluaminsäure mit Salzsäure, Platinchlorid und Alkohol erhält man eine Lösung, die beim Verdunsten rothbraune Nadeln des Platindoppelsalzes abscheidet.

Jodwasserstoffsäure Toluaminsäure:  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_4.\text{HI}$  (Griess), bildet weisse Nadeln, leicht in Wasser und in Alkohol löslich.

Diazotoluyl-Amidotoluylsäure nennt Griess das aus Toluaminsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung entstehende Product.



Salpetrige Säure wird in eine kalt gesättigte von aussen abgekühlte alkoholische Lösung von Toluaminsäure geleitet, wobei ein gelber krystallinischer Niederschlag sich abscheidet, welchen man abfiltrirt und durch Waschen mit heissem Alkohol reinigt. Man kann auch die alkoholische Lösung von Toluaminsäure mit salpetrigsaurem Aethyloxyd oder mit Alkohol, der in der Kälte mit salpetriger Säure gesättigt wurde, mischen und gelinde (auf etwa 30°C.) erwärmen, wobei dieselbe Substanz sich rasch abscheidet. Sie bildet gelbe mikroskopische Prismen, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Alkalien lösen sie leicht ohne Veränderung; in Säuren löst sie sich unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie und verbrennt schliesslich mit russender Flamme.

Die Entstehung der Säure erklärt sich nach folgender Gleichung:



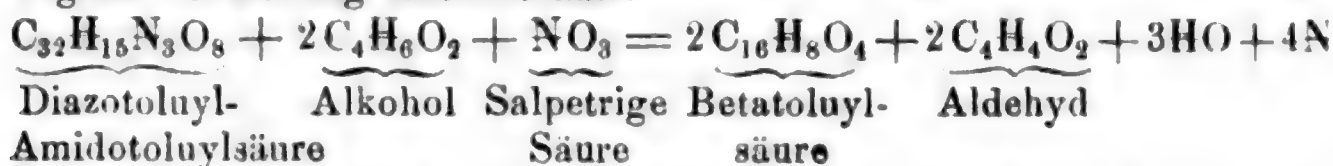
Toluaminsäure    Salpetrige Säure    Neue Säure

Sie entsteht also aus 2 Molekulan Toluaminsäure, indem 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff vertreten werden.

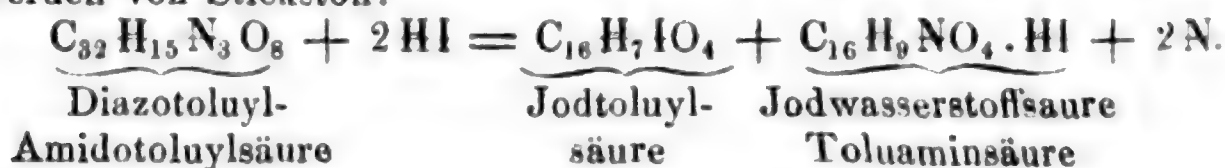
Von den Salzen giebt Griess Folgendes an. Das Ammoniumoxyd das Kali- und Natronsalz sind krystallinisch, leicht in Wasser löslich. Beim Kochen mit Wasser werden sie zersetzt. Das Barytsalz wird als gelblicher in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag erhalten; das Silbersalz ist ein gelatinöser Niederschlag.

Durch Salpetersäure wird die Diazotoluyl-Amidotoluylsäure in eine gelbe krystallisirbare in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure verwandelt. Salpetrige Säure verwandelt die in Wasser vertheilte Säure in Derivate der Oxytoluylsäure (die übrigens noch nicht dargestellt wurde), während die in Alkohol vertheilte Säure eine der Toluylsäure

isomere übrigens sowohl von dieser als auch von der Alphetoluylsäure verschiedene Säure liefert. Von der Bildungsweise dieser Säure giebt folgende Gleichung Rechenschaft:



Die Diazotoluy-Amidotoluylsäure zerlegt sich beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (analog mit Chlorwasserstoffsäure) in Jodtoluylsäure und jodwasserstoffsäure Toluaminsäure unter Freiwerden von Stickstoff:



Tolubalsam, *Balsam de Tolu* (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 623).

Tolubalsamöl. Das aus dem Tolubalsam durch Destillation für sich oder mit Wasser erhaltene Oel (s. unter Balsam de Tolu, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 625).

Toluen von Cahours ist Toluol, s. S. 903.

Toluenyl ist das Radical des Toluols  $\text{C}_{14}\text{H}_7$ .

Toluenylalkohol, syn. Benzylalkohol (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 950).

Toluenylchlorür, syn. Benzylchlorür.

Toluenylcyanür, syn. Benzylcyanür (s. unter Benzylchlorür 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 952).

Toluenylwasserstoff, syn. Toluol.

Tolueugenyl, syn. Toluylsäure-Eugenylsäure, eine Doppelsäure (s. unter Eugensäure 2. Aufl. II, 3, S. 949).

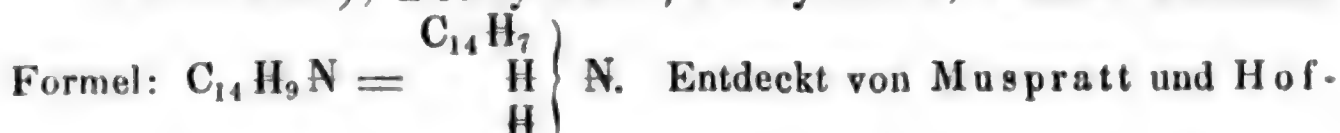
Toluglycinsäure, syn. Tolursäure, s. S. 911.

Toluharz. Das im Tolubalsam enthaltene Harz ist von Deville (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 625), von Kopp und von Scharling (a. a. O. S. 626) untersucht.

Toluid ist nach Berzelius das Radical  $\text{C}_{14}\text{H}_7$  das Benzyl oder Tolyl.

Toluidchlorür nennt Berzelius den Benzylchlorür oder das Monochlortoluol (s. S. 906).

Toluidin<sup>1)</sup>, Benzylamin, Toluyamin, Primäre Aminbase.



<sup>1)</sup> Literatur: Chautard, Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 166; Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXXVII, S. 340. — Cahours, Compt. rend. T. XXX,



mann (1845). Sie bildet sich bei der Reduction des Nitrotoluols mit Schwefelammonium, sowie bei der Destillation des mit Salpetersäure verharzten Terpentins (Chautard).

Zur Darstellung des Toluidins löst man Nitrotoluol in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol, leitet in die Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas und lässt stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Man sättigt hierauf abermals mit Schwefelwasserstoff und wiederholt dies bis der Geruch desselben nicht mehr verschwindet. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die Flüssigkeit in einer Retorte erhitzt und Schwefelwasserstoffgas einleitet, wobei das Destillat von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen wird. Nach beendeter Zersetzung versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser und Salzsäure, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft das Filtrat bis auf  $\frac{1}{3}$  seines ursprünglichen Volumens und unterwirft den Rückstand einer Destillation mit Kalilauge, wobei das Toluidin in Oeltropfen übergeht, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren.

Zur Reinigung wird das alkalische Destillat mit Oxalsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und oxalsaurem Toluidin mit siedendem Alkohol behandelt, welcher letzteres löst und beim Erkalten in weissen Nadeln abscheidet. Diese werden etwas abgewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit concentrirter Kalilauge versetzt, wodurch das Toluidin in Oeltropfen sich abscheidet, die beim Erkalten erstarren. Zur völligen Reinigung wird es auf dem Filter mit Wasser abgewaschen, zwischen Papier gepresst und destillirt (Muspratt und Hofmann).

Statt des Schwefelammoniums benutzt Wilson zur Reduction des Nitrotoluols Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (in alkoholischer Lösung?), indem er es wiederholt damit destillirte. Man hat hierbei zugleich den Vortheil, dass das Toluidin nicht von Ammoniak getrennt werden muss.

Noch zweckmässiger möchte die Anwendung eines Gemenges von Eisen und Essigsäure sein, wie solches zur Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin angewendet wird.

Das Toluidin bildet farblose Krystalle, schmilzt bei  $40^{\circ}\text{C.}$  zu einer farblosen stark lichtbrechenden Flüssigkeit und siedet bei  $198^{\circ}\text{C.}$  Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es etwas, so dass ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab darüber gehalten Nebel erzeugt. Es riecht weinartig aromatisch, dem Anilin durchaus gleich, und schmeckt brennend. In Wasser ist es etwas löslich namentlich in der Wärme, leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen. Die Lösungen färben rothes Lackmuspapier schwach blau und den Dahlienfarbstoff grün; Curcuma wird nicht verändert. Fichtenholz und Hollundermark werden davon (bei Gegenwart von Säuren) tief gelb gefärbt. Chlorkalklösung zeigt keine auffallende Reaction damit; mit Chromsäure entsteht ein röthlich brauner Niederschlag. Kupfersalze geben mit Toluidin einen ins Grüne spielenden etwas krystallini-

p. 320. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 344. — A. W. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 144, und Bd. LXXI, S. 172; Pharm. Centralbl. 1848, S. 582. — Morley u. Abel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 371; Pharm. Centralbl. 1854, S. 507. — Muspratt u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 1; Pharm. Centralbl. 1848, S. 513. — Wilson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 217.

schen Niederschlag; aus Eisenchlorid scheidet es Eisenoxydhydrat ab. Aus salpetersaurem Silberoxyd scheidet es einen weissen krystallinischen Niederschlag ab — wahrscheinlich ein Doppelsalz — welches sich leicht schwärzt.

Toluidin erwärmt sich beim Uebergiessen mit Brom heftig und entwickelt Bromwasserstoff; erhitzt man das Product in einer Proberröhre, so sublimiren weisse glänzende in Alkohol und Aether lösliche in Wasser unlösliche Krystalle, die keine basischen Eigenschaften besitzen. Wahrscheinlich sind sie Tribromtoluidin, entsprechend dem Tribromanilin.

Mit rauchender Salpetersäure färbt das Toluidin sich tief roth; beim Kochen entweicht salpetrige Säure und auf Zusatz von Wasser schlagen sich schwefelgelbe Flocken nieder, die mit braunrother Farbe in Alkalien löslich sind.

Leitet man Toluidin dampfförmig über schmelzendes Kalium, so entsteht Cyankalium unter lebhafter Feuererscheinung.

Eine alkoholische Lösung von Toluidin erwärmt sich beim Einleiten von Cyangas, färbt sich dabei anfangs röthlich, dann immer dunkler. Nach einigen Stunden scheidet sich ein Krystallgemenge ab, aus welchem verdünnte Salzsäure eine Base auszieht, die dem Cyananilin sehr gleicht und noch schwerer als dieses in Alkohol und Aether löslich ist. Offenbar ist es Cyantoluidin  $C_{14}H_9N.Cy$  (Hofmann).

Chlorexygas verwandelt das Toluidin in Metoluidin (s. u.).

Beim Erwärmen mit Jodäthyl erhält man secundäre Aminbasen, nämlich Aethyltoluidin und Diäthyltoluidin (s. u.).

Die Salze des Toluidins haben grosse Neigung zu krystallisiren, und die weingeistige Lösung des Toluidins erstarrt meistens mit den Säuren zu Krystallmassen, die beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist gut ausgebildete Krystalle geben. An der Luft besonders im feuchten Zustand färben sie sich schnell rosenroth. Durch Ammoniak, ätzende und kohlen saure Alkalien werden sie leicht unter Abscheidung von Toluidin zerlegt.

Chlorwasserstoffsäures Toluidin,  $C_{14}H_9N.HCl$ , weisse Krystallschuppen, die sich an der Luft schnell gelb färben und in Wasser oder Alkohol sehr leicht löslich sind, weniger in Aether. Ihre Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen sublimiren sie wie Salmiak.

Chlorwasserstoffsäures Toluidin-Goldchlorid:  $C_{14}H_9N.HCl + AuCl_3$  (Chautard). Chlorgoldlösung erzeugt in salzsaurem Toluidin einen Niederschlag, der bald zu einer filzigen krystallinischen Masse wird. Unter Wasser schmilzt es bei  $50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}C.$ , löst sich etwas beim Kochen auf und schiesst beim Erkalten in prächtig gelben Nadeln an.

Chlorwasserstoffsäures Toluidin-Platinchlorid,  $C_{14}H_9N.HCl + PtCl_2$ , scheidet sich beim Vermischen der Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in Krystallflittern aus, so dass das Ganze zu einem orangegelben Brei gestehen kann.

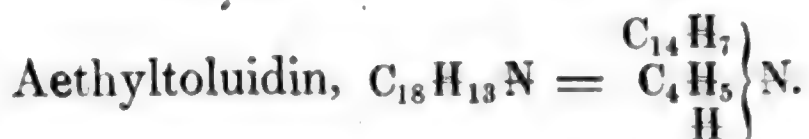
Oxalsaures Toluidin, saures,  $C_{14}H_9N.C_4H_2O_8 + Aq.$ , wird durch Vermischen einer weingeistigen Toluidinlösung mit überschüssiger Oxalsäure in feinen seideglänzenden Nadeln erhalten. In kaltem Wasser und Weingeist ist es schwer löslich, leichter in der Wärme; in Aether ist es fast unlöslich. Es schmeckt salzig, hintennach unangenehm brennend.

Schwefelsaures Toluidin:  $C_{14}H_9N, HO.SO_3$ . Eine ätherische Toluidinlösung wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, wobei ein blendend weisser krystallinischer Niederschlag entsteht, den man mit etwas Aether abwäscht. Es ist in Alkohol schwer löslich, leicht in Wasser.

Phosphorsaures, salpetersaures und schwefligsaures Toluidin sind krystallisirbar. Palladiumchlorid giebt einen orangegelben dem Platinsalz ähnlichen krystallinischen Niederschlag mit salzsaurem Toluidin.

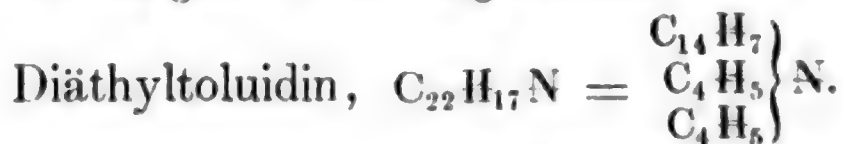
### Abkömmlinge des Toluidins.

Wenn schon das Toluidin seiner Entstehung aus Nitrotoluol wegen als primäre Aminbase  $C_{14}H_7 \left. \begin{smallmatrix} H_7 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} N$  charakterisirt ist, so zeigen die daraus abzuleitenden secundären und tertiären Basen, die von Morley und Abel dargestellt wurden, dies noch deutlicher.



Toluidin mit Jodäthyl vermischt und in zugeschmolzenen Röhren 2 bis 3 Tage auf  $100^\circ C$ . erhitzt verwandelt sich in jodwasserstoffsaureres Aethyltoluidin. Nach dem Oeffnen der Röhre destillirt man überschüssiges Jodäthyl ab, wobei ein schweres Oel zurückbleibt, das bei der Destillation mit starker Kalilösung das Aethyltoluidin als ein farbloses leichtes Oel von eigenthümlichem Geruch übergehen lässt. Das specif. Gewicht desselben ist 0,9391 bei  $15,5^\circ$ , sein Siedepunkt liegt bei  $217^\circ C$ . Es bräunt sich beim Aufbewahren.

Mit Oxalsäure und Schwefelsäure bildet es krystallinische Salze. Die Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, auch in Alkohol leicht löslich ist und beim Trocknen bei  $100^\circ C$ . schon eine anfangende Zersetzung erleidet.



Aethyltoluidin, mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre 2 bis 3 Tage lang auf  $100^\circ C$ . erhitzt erstarrt beim Erkalten krystallinisch, das überschüssige Jodäthyl wird abdestillirt, wobei ein krystallinischer in Wasser äusserst leicht löslicher Rückstand von jodwasserstoffsaurer Diäthyltoluidin bleibt, welcher mit Kali destillirt die freie Base liefert.

Es ist eine farblose öartige Flüssigkeit von 0,9242 specif. Gewicht bei  $15,5^\circ C$ .; sie siedet bei  $229^\circ C$ . und riecht dem Aethyltoluidin ähnlich. Die Salze scheinen im feuchten Zustand an der Luft leicht zersetzt zu werden. Das Platindoppelsalz konnte nur als harzige Masse erhalten werden.

### Triäthyltoluénylammoniumoxydhydrat.

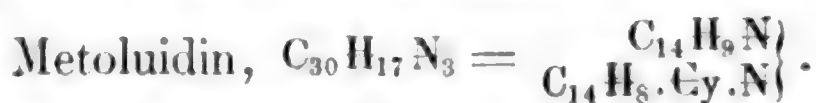
Triäthylbenzylammoniumoxydhydrat:  $C_{26}H_{23}NO_2$   
 $= N(C_4H_5)_3 C_{14}H_7 \left. \begin{smallmatrix} H_7 \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$ . Man erhitzt ein Gemenge von Diäthyltolui-



din und Jodäthyl einige Tage lang in zugeschmolzenen Röhren auf  $100^{\circ}\text{C}$ ., bis sich prismatische Krystalle gebildet haben, destillirt hierauf den Ueberschuss von Jodäthyl ab und erhält hierdurch das Triäthylbenzylammoniumjodür als schweres Oel. Durch Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd wird es unter Abscheidung von Jodsilber in die freie Base übergeführt.

Die Lösung der Base reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter und zeigt gegen Metalllösungen das Verhalten von Kalihydrat (Chromoxyd wird indessen aus seiner Lösung gefällt ohne sich im Ueberschuss zu lösen, Quecksilberoxydlösung wird weiss gefällt).

Triäthyltoluylammoniumchlorür - Platinchlorid,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NCl} + \text{PtCl}_2$ , fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsäuren Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird er von heissem Wasser leicht gelöst, woraus beim Erkalten prächtige Nadeln anschliessen.



Es bildet sich bei der Einwirkung von Chloreyan auf Toluidin (Wilson). Ist dem Melanilin homolog.

Zur Darstellung bringt man Toluidin in eine gebogene Röhre, breitet es durch Schmelzen desselben in einer dünnen Schicht darin aus und saugt mittelst eines Aspirators Chlorexyangas hindurch, wobei die bei der Reaction entwickelte Wärme ausreicht, die Substanz geschmolzen zu erhalten. Die entstandene harzartige grösstentheils aus salzsauerm Metoluidin bestehende Masse wird in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Kali versetzt und der hierbei entstehende Niederschlag einige Zeit mit Kali gekocht, wobei unzersetztes Toluidin mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet kleine krystallinische Blättchen, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, etwas mehr in kochendem.

In Salzsäure ist es leicht löslich; die Lösung giebt mit Platinchlorid einen dunkelgelben in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag von der Zusammensetzung:  $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{.HCl} + \text{PtCl}_2$ .

#### Nitrotoluidin, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{N}$ .

Das Dinitrotoluol verwandelt sich bei der Behandlung mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung in Nitrotoluidin (Cahours). Es krystallisirt in gelben Nadeln und bildet mit Säuren bestimmte Salze. Mit Benzoylchlorid und Cuminchlorid bildet es amidartige Verbindungen.

A. S.

Toluidschwefelsäure, syn. Toluolschwefelsäure.

Toluin nennt Berzelius das Toluol.

Toluol<sup>1)</sup>, Tolin, Tolidwasserstoff, Toluin, Benzylwasserstoff, Toluenylwasserstoff, Toluen, Benzoën, Retin-

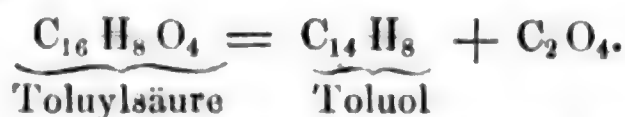
Literatur: Beilstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 386. — Cahours, Compt. rend. T. XXIV, p. 555. T. XXX, p. 320. Pharm. Centralbl. 1850. S. 344. — Cannizaro, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 468;

naphtha, Dracyl. Dem Benzol homologer Kohlenwasserstoff der Reihe  $C_nH_{n-6}$ . Formel  $C_{14}H_8 = \left. \begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \end{matrix} \right\}$ . Es lässt sich als die Wasserstoffverbindung des Benzyls betrachten.

Das Toluol wurde zuerst von Pellétier und Walter 1837 aus den Destillationsproducten des Fichtenharzes (bei der Leuchtgasgewinnung als Nebenproduct erhalten) isolirt, und zwar aus dem flüchtigeren Antheile (*vive essence*) durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, Kalilauge und fractionirte Destillation. Sie nannten es Retinnaphtha. Es entsteht auch bei der trockenen Destillation des Tolubalsams (Deville), des Drachenbluts (Glénard und Boudault), des Holzes (Cahours, Völkel), der Steinkohlen (Mansfield), bei der Destillation der Toluylsäure mit Barythydrat (Noad), des Benzylalkohols mit Kalihydrat, der Vulpinsäure oder Oxatolylsäure mit Kalihydrat (Möller und Strecker). Es findet sich im Erdöl von Burmah (Rangoon-Theer) neben vielen anderen Kohlenwasserstoffen (Warren de la Rue und H. Müller).

Zur Darstellung des Toluols ist am vortheilhaftesten das leichte Steinkohlentheeröl anzuwenden. Das jetzt im Handel vorkommende Oel enthält kaum noch Spuren von Benzol, dagegen reichliche Mengen von Toluol und höher siedenden Kohlenwasserstoffen. Man sammelt den zwischen  $100^\circ$  und  $120^\circ$  C. übergehenden Antheil des Oels für sich auf, schüttelt ihn mit seinem halben Gewicht concentrirter Schwefelsäure und rectificirt wiederholt, wobei man den bei  $108^\circ$  bis  $110^\circ$  C. übergehenden Antheil als ziemlich reines Toluol betrachten kann.

Aus Toluylsäure oder Alphetoluylsäure gewinnt man das Toluol am besten durch Destillation über Aetzbaryt. Das farblose Destillat wird nochmals über Aetzbaryt rectificirt (Noad). Man hat hier die Gleichung:

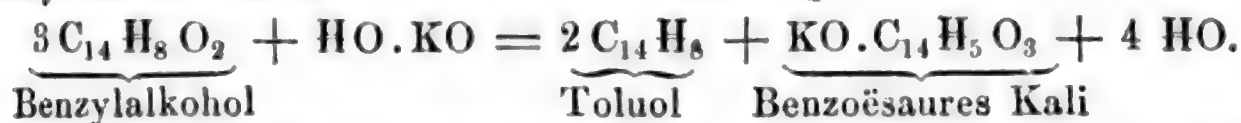


Zur Darstellung aus Benzylalkohol wird dieser mit dem 4- bis 5fachen Volumen einer gesättigten alkoholischen Kalilösung in einem Apparate erhitzt, worin die weniger flüchtigen Antheile wieder zurückfließen. Zuerst geht der Weingeist über, hierauf mit den Wasserdämpfen etwas Benzylalkohol, und zuletzt wenn der Rückstand fest geworden ist Toluol mit etwas Benzylalkohol. Man rectificirt die

---

Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 252. Bd. XCVI, S. 246. — Church, Phil. Magaz. [4.] T. IX, p. 256. Pharm. Centralbl. 1855, S. 400. Jahresber. f. 1855, S. 634. — De la Rue und Müller, Chem. Gaz. 1856, p. 373. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 300. — Deville, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 151. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 305. — Fittig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 214. — Glénard u. Boudault, Journ. de pharm. [3.] T. VI, p. 250; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 325; Compt. rend. T. XVII, p. 503; Pharm. Centralbl. f. 1844, S. 155. — Golowinsky, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 252. — A. W. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 207. — Hilkenkamp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 86; Pharm. Centralbl. 1855, S. 619. — Mansfield, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 179. — Mendelejew, Jahresber. 1860, S. 7. — Möller u. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 69. — Noad, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 305. — Pellétier u. Walter, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 269; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 296. — Wilson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 216.

übergegangene öartige Flüssigkeit für sich, sammelt das unter  $116^{\circ}\text{C}$ . Uebergehende für sich, schüttelt es mit concentrirter Schwefelsäure, welche den Benzylalkohol verharzt, wäscht die abgegossene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und rectificirt sie zweimal über wasserfreie Phosphorsäure (Cannizaro). Die Entstehung des Toluols aus Benzylalkohol erklärt sich durch die Gleichung:



Das Toluol ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, von angenehm ätherischem dem des Benzols ähnlichen Geruch und brennenden Geschmack. Es wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$ . nicht fest; sein specif. Gewicht ist 0,86 nach Pellétier und Walter, 0,87 bei  $18^{\circ}\text{C}$ . nach Deville, 0,8564 bei  $15^{\circ}\text{C}$ . (Mendelejef). Sein Siedepunkt wurde ziemlich abweichend gefunden: bei  $108^{\circ}\text{C}$ . (Pellétier und Walter),  $106^{\circ}\text{C}$ . (Glénard und Boudault),  $110^{\circ}$  bis  $110,5^{\circ}\text{C}$ . (Wilson),  $109^{\circ}$  bis  $110,5^{\circ}\text{C}$ . (Noad),  $112^{\circ}\text{C}$ . (Möller und Strecker),  $114^{\circ}\text{C}$ . (Gerhardt und Cannizaro); Church endlich fand ihn bei  $103,7^{\circ}\text{C}$ . welche Zahl, da sie in der Mitte liegt zwischen dem Siedepunkt des Benzols  $\text{C}_{12}\text{H}_6$  und Xylols  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  für genau gehalten wird. Die Dampfdichte des Toluols fanden Pellétier und Walter = 3,23, Deville = 3,26.

Das Toluol ist in Wasser unlöslich, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether sowie in fetten und ätherischen Oelen.

Es verharzt sich nicht beim Stehen an der Luft, sondern verdampft dabei vollständig (Scharling); auch bei Gegenwart von Kali oder Platinschwarz wird es durch Sauerstoffgas bei mittlerer Temperatur nicht oxydirt. Chlorgas wird davon leicht aufgenommen unter Bildung verschiedener Producte, von welchen das Chlortoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}$  (identisch mit Benzylchlorür s. Bd. II, I. 2. Aufl. S. 952.) und das Bichlortoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2$  (identisch mit Chlorobenzol s. Bd. II, 1. 2. Aufl. S. 927) besonders untersucht sind. Leitet man in hellem Tageslicht Chlorgas in Toluol, so lange bis keine Salzsäure mehr frei wird, so entsteht Hydrochlor-Trichlortoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{Cl}_3 + \text{HCl}$ , Dihydrochlor-Pentachlortoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{Cl}_5 + 2\text{HCl}$  und Trihydrochlor-Pentachlortoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{Cl}_5 + 3\text{HCl}$ . Erstere sind Flüssigkeiten, letzteres ist ein starrer Körper (Deville).

Durch rauchende Salpetersäure wird das Toluol unter vorübergehender rother Färbung gelöst, indem Nitrotoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_4$  entsteht. Bei längerem Kochen oder auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht Binitrotoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{NO}_4)_2$  (Deville, Cahours). Anhaltend mit verdünnter Salpetersäure gekocht entsteht Oxytolsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$  neben Benzoësäure und anderen noch nicht genau bekannten Säuren (Fittig).

Glénard und Boudault hatten früher gefunden, dass beim Kochen von Dracyl (Toluol) mit 6 bis 8 Thln. rauchender Salpetersäure ein in Wasser unlösliches Oel von bittermandelartigem Geruch (Nitrotoluol) und eine in Wasser lösliche Säure entstehe, die sie als Nitrodracylsäure bezeichneten. Sie drückten die Zusammensetzung derselben durch die unwahrscheinliche Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_6(\text{NO}_4)_4$  aus, nach welcher man die Säure auch als Carbonitrotoluolsäure bezeichnet hat. Die Säure bildet kleine weisse sternförmig gruppirte Nadeln



die unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Sie zersetzt die kohlensauen Salze und bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den Erden und schweren Metalloxyden wenig oder nicht lösliche Salze, welche beim Erhitzen detoniren. Das Bleisalz krystallisirt in weissen strahligen Nadeln, die ziemlich löslich sind. Das Silbersalz bildet warzige Krystallmassen, die etwas löslich sind. Das Kupfersalz ist grün und unlöslich. Eisenoxydulsalze geben einen weissen beim Kochen roth werdenden Niederschlag. Eisenoxydsalze werden nicht gefällt.

Es ist wenig wahrscheinlich, dass aus einem 14 At. Kohlenstoff enthaltenden Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Salpetersäure eine Säure mit 16 At. Kohlenstoff entsteht, weshalb wohl anzunehmen ist, dass das von Glénard und Boudault angewendete Toluol noch mit Styrol (Draconyl s. Bd. VIII, S. 383) verunreinigt war, oder dass die Zusammensetzung der Säure nicht richtig bestimmt wurde.

Durch Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhält man aus Toluol Benzoësäure (Hofmann).

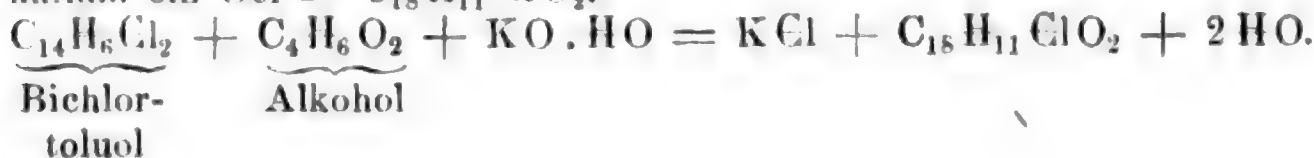
Selbst warme concentrirte Schwefelsäure greift das Toluol kaum an (Pellétier und Walter). Rauchende Schwefelsäure löst es mit Wärmeentwicklung unter Bildung von Toluolschwefelsäure  $C_{14}H_8S_2O_6$  (Deville) (s. S. 910).

## Abkömmlinge des Toluols.

### Chlortoluole.

Monochlortoluol oder Benzylchlorür,  $C_{14}H_7Cl$ , ist bereits (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 952) beschrieben; ebenso das Bichlortoluol oder Chlorobenzol  $C_{14}H_6Cl_2$  welches auch durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Benzoylwasserstoff entsteht. (Vergl. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 927). Das von Pellétier und Walter schon dargestellte Bichlortoluol wurde kürzlich von Beilstein einer genaueren Untersuchung unterworfen. Er leitete Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht in Toluol (aus Steinkohlentheeröl bereitet) und unterwarf das Product einer fractionirten Destillation, wobei er den zwischen  $200^\circ$  und  $210^\circ C.$  übergehenden Theil für sich auffing. Physikalische und chemische Eigenschaften desselben stimmen mit denen des Chlorobenzols vollkommen überein. Von seinen chemischen Eigenschaften theilen wir noch Folgendes nachträglich mit: Bichlortoluol mit Quecksilberoxyd zusammen gerieben und im Wasserbad vorsichtig erwärmt verwandelt sich in Benzoylwasserstoff; oxalsaures Silberoxyd, welches für sich mit Bichlortoluol erhitzt heftig unter vollständiger Zerstörung der organischen Substanz einwirkt, zersetzt sich, wenn das Gemenge mit Steinöl übergossen im Wasserbad erwärmt wird, unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas in Benzoylwasserstoff (Golowinsky, Beilstein).

Wird Bichlortoluol mit alkoholischer Kalilösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf  $150^\circ C.$  erhitzt, so bildet sich neben Chlorkalium ein Oel  $= C_{18}H_{11}ClO_2$ .



Das Oel ist farblos von schwachem Geruch; sein specif. Gewicht ist 1,121 bei 14° C., es kocht bei 215° bis 220° C. und destillirt unzersetzt (Naquet<sup>1</sup>).

Als Trichlortoluol  $C_{14}H_5Cl_3$  lässt sich das Product der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Benzoylchlorid (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 905) betrachten.

Direct aus Toluol hat Naquet durch fortgesetzte Behandlung mit Chlor und Rectification im leeren Raum das Trichlortoluol als farblose Flüssigkeit erhalten. Es riecht stechend aromatisch, greift die Haut an und siedet gegen 240° C. bei normalem Luftdruck, wobei es sich theilweise zerlegt. Bei einem Druck von 10 Millimeter destillirt es zwischen 135° und 143° C. Sein specif. Gewicht ist 1,44.

Beim Erhitzen von Trichlortoluol mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenem Glasrohr auf 100° C. bildet sich neben Chlorkalium benzoësaures Kali (Naquet<sup>2</sup>).



Trichlortoluol

Benzoës. Kali.

Chlorwasserstoff-Trichlortoluol  $C_{14}H_6Cl_4 = C_{14}H_5Cl_3 + HCl$ . Deville erhielt es beim Einleiten von Chlorgas in Toluol bei hellem Tageslicht, bis keine Salzsäure mehr gebildet wurde, und reinigte es durch einen Kohlensäurestrom. Es ist farblos dünnflüssig und entwickelt bei der Destillation Salzsäure.

Bei längerem Einleiten von Chlorgas in Toluol erhält man eine dickliche Flüssigkeit, worin sich Krystalle bilden. Trennt man beide, leitet in die Flüssigkeit anhaltend Chlorgas und reinigt sie endlich durch einen Kohlensäurestrom, so hinterbleibt Dichlorwasserstoff-Pentachlortoluol,  $C_{14}H_5Cl_7 = C_{14}H_3Cl_5 + 2HCl$ . Es ist in Aether löslich und zersetzt sich beim Erhitzen.

Trichlorwasserstoff-Pentachlortoluol  $C_{14}H_6Cl_8 = C_{14}H_3Cl_5 + 3HCl$  sind die oben erwähnten Krystalle, welche sich besonders leicht bei der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht bilden. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether.

Hexachlortoluol  $C_{14}H_2Cl_6$  bildet sich bei der Destillation der beiden vorhergehenden Verbindungen in einem Strom von trockenem Chlorgas, wobei es sich in der Vorlage in seideglänzenden Krystallen abscheidet, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden. Es ist unzersetzt flüchtig.

## Nitrotoluol.

Mononitrotoluol. Formel:  $C_{14}H_7(NO_2)$  (Deville). Zur Darstellung desselben giesst man Toluol tropfenweise in anfangs kalt gehaltene rauchende Salpetersäure, so lange es sich noch löst, und setzt dann Wasser zu, wodurch das Nitrotoluol als rothe schwere Flüssigkeit sich abscheidet, die durch Waschen mit Wasser und Rectification rein erhalten wird.

Es ist eine fast farblose bittermandelartig riechende Flüssigkeit von 1,180 specif. Gewicht bei 16,5° C. (Deville), die sehr süß dann stechend schmeckt. Den Siedepunkt fand Deville bei 225° C.,

<sup>1</sup>) Compt. rend. T. LVI, p. 129. — <sup>2</sup>) Ibid. p. 130.

E. Kopp bei 230° C., Wilson bei 220° bis 225° C. Seine Dampfdichte beträgt 4,95. Ueber der Lampe erhitzt brennt es mit russender Flamme unter Verbreitung eines Geruchs nach Benzoë. Der Dampf desselben geht durch ein schwach glühendes mit Glasstücken gefülltes Glasrohr unzersetzt, in stärkerer Hitze scheidet sich Russ ab (Muspratt und Hofmann). Ueber glühenden Kalk geleitet zerfällt es in Anilin und Kohlensäure,  $C_{14}H_7NO_4 = C_{12}H_7N + 2CO_2$  (Muspratt und Hofmann). In Kalilauge ist es mit rother Farbe löslich (Deville) namentlich in alkoholischer; Salzsäure fällt aus der Lösung ein braunes Pulver. Bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung geht Anilin gemengt mit rothen Krystallen (Azotoluid homolog dem Azobenzid?) über.

In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung von Nitrosulfotoluolsäure  $C_{14}H_7(NO_4)S_2O_6$  (Church), welche bis jetzt nicht genauer untersucht ist.

Schwefelammonium oder Eisenfeile und Essigsäure verwandeln es in Toluidin.

Durch Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniak verwandelt sich das Nitrotoluol in

### Thiotoluolsäure.

Formel:  $C_{14}H_9NS_2O_6$  (Hilkenkamp). Die Thiotoluolsäure steht zu dem Toluol in derselben Beziehung wie Piria's Thionaphtamsäure  $C_{20}H_9NS_2O_6$  zu dem Naphtalin  $C_{20}H_8$ . Die Verwandlungen der Thiotoluolsäure sind nicht untersucht. Zur Darstellung derselben wurden 60 Gramm Nitrotoluol mit 400 Gramm einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, etwas kohlensaurem Ammoniak und 1 Liter absolutem Alkohol während 8 bis 10 Stunden im Sieden erhalten, wobei das ammoniakalische Destillat von Zeit zu Zeit zurückgegossen wurde, ehe die Flüssigkeit saure Reaction annahm. Die erkaltete von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak eingeeengt. Aus der rothen Lösung schied sich beim Erkalten thiotoluolsaures Ammoniak in feinen strahlenförmig gruppirten Blättchen ab, die durch mehrmaliges Schlemmen in Aether farblos erhalten wurden.

Die Säure selbst wurde nicht isolirt. Das Ammoniumoxydsalz,  $NH_4O.C_{14}H_8NS_2O_5$ , ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, nicht in Aether. An trockener Luft verändert es sich nicht, an feuchter färbt es sich roth. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verkohlt dann. Die wässrige Lösung desselben wird durch Säuren selbst beim Kochen nicht merklich verändert, auch giebt sie mit Metallsalzen im Allgemeinen keinen Niederschlag. Chlorgas scheidet daraus gelbe ölarartige Tropfen vom Geruch nach Chloranil ab.

Thiotoluolsaurer Baryt, durch Eintragen des Ammoniumoxydsalzes in Barytwasser, Kochen bis alles Ammoniak entfernt, Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats dargestellt, bildet weisse krystallinische Krusten.

Thiotoluolsaures Kali,  $KO.C_{14}H_8NS_2O_5$ , durch Kochen des Ammoniumoxydsalzes mit kohlensaurem Kali, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem absoluten Alkohol in Lösung erhalten, scheidet sich beim Erkalten in kleinen Warzen ab. Es



ist in Wasser und in Weingeist schwerer löslich als das Ammoniumoxydsalz.

Thiotoluolsaures Natron, in gleicher Weise dargestellt, bildet kleine weisse warzenförmige Krystalle, die leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslich sind.

Aus der Mutterlauge des rohen thiotoluolsauren Ammoniumoxyds liess sich durch Behandlung mit Salzsäure kein der Naphtionsäure entsprechender Körper erhalten.

Binitrotoluol. Formel:  $C_{14}H_6(NO_2)_2$  (Deville). Es entsteht bei längerem Kochen von Toluol mit rauchender Salpetersäure (Deville), leichter bei der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure (Cahours).

Es krystallisirt aus Weingeist in langen glänzenden spröden Nadeln, schmilzt bei  $71^\circ C.$  und erstarrt krystallinisch beim Erkalten. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt es theilweise, kocht endlich bei  $300^\circ C.$  unter theilweiser Zersetzung, indem ein ansehnlicher Rückstand bleibt. Seine rothgefärbte Lösung in Kali scheidet auf Zusatz von Salzsäure ein braunes Pulver ab. Durch Schwefelammonium wird es in Nitrotoluidin (s. S. 903) verwandelt.

Bei der Einwirkung einer Mischung von Essigsäure und Eisen geht es in Toluylen diammin über (Hofmann).

### Oxytolsäure.

Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol. Formel:  $C_{14}H_6O_6$  oder  $HO.C_{14}H_5O_5$  (Fittig<sup>1)</sup>). Dieser Körper ist isomer mit Salicylsäure und Oxybenzoësäure. Es entsteht bei der Behandlung des Toluols mit verdünnter Salpetersäure neben Benzoësäure und anderen noch nicht untersuchten Producten. Zur Darstellung wird das aus Steinkohlentheeröl bereitete zwischen  $108^\circ$  und  $113^\circ C.$  übergehende ziemlich reine Toluol mit einem Gemisch von 1 Thl. käuflicher concentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Wasser in einer Retorte übergossen und erhitzt, wobei man den Kühlapparat so aufstellt, dass die verdichteten Dämpfe in die Retorte zurückfliessen. Nach eintägigem Kochen scheidet sich in der Regel schon eine weisse krystallinische Säure aus, doch ist erst nach 4 bis 5 Tagen (bei Anwendung von 50 bis 60 Grm. Toluol) die Zersetzung nahezu beendigt. Das noch unzersetzte Toluol nebst dem gebildeten Nitrotoluol wird hierauf durch Destillation entfernt und die nach dem Erkalten des Rückstandes sich abscheidende weisse Krystallmasse abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Krystalle sind ein Gemenge mehrerer Säuren, welche sich schwierig, nach Fittig noch am besten auf folgende Art trennen lassen. Man kocht sie wiederholt mit wenig Wasser, so dass etwa  $\frac{1}{4}$  des Ganzen ungelöst zurückbleibt, sammelt die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden Krystalle, trocknet und destillirt sie aus einer Retorte. Das Destillat wird mit Wasser und Marmorstückchen gekocht bis zur neutralen Reaction, und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Da hierbei neben oxytolsaurem Kalk noch ein schwerer und ein leichter lösliches Kalksalz sich abscheiden, so hat man wiederholt

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 192; Bd. CXX, S. 214.

umzukrystallisiren, und sowohl die zuerst sich abscheidenden Krystalle, als die Mutterlauge zu entfernen.

Die aus dem Kalksalz durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen farblosen glänzenden Nadeln. Die unreine Säure erscheint flockig und unkrystallinisch. Sie ist wenig in kaltem Wasser, viel leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Sie schmilzt bei  $180^{\circ}\text{C.}$  und erstarrt wieder bei  $177^{\circ}\text{C.}$ , sublimirt leicht und lässt sich unzersetzt destilliren; auch mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich. In der Kälte geruchlos, entwickelt die Säure beim Erhitzen selbst schon mit Wasser einen der Benzoësäure ähnlichen zum Husten reizenden Geruch.

Von den Salzen, welche sämmtlich neutral reagiren, sind folgende dargestellt worden:

Oxytolsaurer Baryt  $\text{Ba O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5 + x \text{ aq.}$  Nadeln, leichter in warmem als in kaltem Wasser löslich, scheinen schon über Schwefelsäure das Krystallwasser zu verlieren.

Oxytolsaures Kali  $\text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ . Aus kochendem Alkohol in sehr kleinen stark glänzenden Nadeln krystallisirend. Sehr leicht in Wasser löslich; fast unlöslich in kochendem, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Oxytolsaurer Kalk  $\text{Ca O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5 + 3 \text{ aq.}$  Farblose Nadeln, in Wasser und in Weingeist löslich.

Oxytolsaures Natron  $\text{Na O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ . Aus Wasser in kleinen Krystallen, aus kochendem absoluten Alkohol beim Erkalten in Gestalt einer Gallerte sich abscheidend.

Oxytolsaures Silberoxyd  $\text{Ag O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ . Scheidet sich beim Fällen des Kalksalzes mit Silberlösung als weisser voluminöser Niederschlag ab, der in heissem Wasser sich löst und beim Erkalten in farblosen stark glänzenden Nadeln sich absetzt, die am Licht langsam sich gelb färben.

Die Lösung des Ammoniumoxydsalzes wurde nicht gefällt durch alkalische Erden, Chromalaun Zink- Mangan- Kobalt- Nickel- die Quecksilberoxyd- und Kadmiumoxydsalze. Bleizucker giebt einen weissen in warmem Wasser löslichen, Kupfervitriol einen bläulich weissen Niederschlag. Eisenvitriol fällt weiss flockig, Eisenchlorid röthlichweiss.

A. S.

### Toluolsäure, syn. Toluylsäure.

Toluolschwefelsäure, Sulfotoluolsäure, Toluidschwefelsäure, *Acide sulfobenzoënique* von Deville. Gepaarte Schwefelsäure des Toluols. Formel:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_5$  (Deville). Diese der Sulfophenylsäure (Benzolschwefelsäure) homologe Säure entsteht bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Toluol.

Man sättigt rauchende Schwefelsäure mit Toluol, wobei Wärmeentwicklung stattfindet, und erhält beim Erkalten eine krystallinische Masse; man verdünnt mit Wasser, filtrirt das Ungelöste (vermuthlich Sulfotoluol, entsprechend dem Sulfobenzol) ab, neutralisirt mit kohlensaurem Bleioxyd, scheidet aus dem Filtrat das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff ab und verdampft das Filtrat zur Krystallisation.

Die Säure bildet weisse blättrige sehr hygroskopische Krystalle. Sie verkohlt in der Hitze unter Entwicklung brenzlicher Producte.

Die toluolschwefelsauren Salze sind in Wasser sämmtlich löslich; sie enthalten 1 Aeq. Metall.

Das Ammoniumoxydsalz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

Das Barytsalz,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_5$ , ist schuppig krystallinisch, wasserfrei, in Wasser sehr leicht löslich aber nicht zerfliesslich.

Auch das Bleisalz ist leicht löslich.

Das Kalisalz bildet wasserfreie Krystallblätter, die sehr leicht löslich sind. (Die Angabe, dass es 15,3 Proc. Kali enthalte, muss auf einem Irrthum beruhen.) A. S.

Toluonitril, syn. Benzylecyanür (s. unter Benzylchlorür (2. Aufl. II, 1, S. 952).

Toluosalicyl, Tolusalicyl. Ein Product der Einwirkung von Toluychlorür auf salicylige Säure (s. d. Art. Bd. VII, S. 76).

Tolursäure Toluglycinsäure, Glycocolltoluylsäure.

Eine stickstoffhaltende Säure. Formel:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{NO}_5 = \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O}_2 \end{matrix} \right.$

Entdeckt von Kraut <sup>1)</sup>. Sie ist der Hippursäure homolog und entsteht beim Durchgang der Toluylsäure durch den Körper, wie die Benzoësäure darin zu Hippursäure wird.

Die Toluylsäure wird in Dosen von mehreren Grammen eingenommen (was ohne Nachtheil für die Gesundheit geschehen kann), der hierauf gelassene sauer reagirende Harn zum Syrup verdunstet, mit Alkohol ausgezogen, die Lösung unter Zusatz von Oxalsäure verdunstet und der Rückstand endlich mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen. Die beim Verdunsten letzterer Lösung hinterbleibende gelbgefärbte und noch mit Oxalsäure verunreinigte Säure wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, und das beim Erkalten auskrystallisirende Kalksalz nach mehrmaligem Umkrystallisiren durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die beim Erkalten auskrystallisirte Säure wird durch Auflösen in kochendem Wasser gereinigt. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man grössere Krystalle.

Die Tolursäure krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Blättern; aus Alkohol erhält man Krystalle des rhombischen Systems mit den Flächen  $\infty P$ ;  $\infty \bar{P}\infty$ ;  $\bar{P}\infty$ , auch mit  $OP$ ; Härte etwa gleich der des Gypses, glas- und perlmutterglänzend. Sie ist geruchlos, schmilzt bei  $160^\circ$  bis  $165^\circ \text{C.}$  und zersetzt sich in stärkerer Hitze unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs.

In siedendem Wasser ist sie reichlich löslich, wenig in kaltem Wasser; in kochendem Weingeist löst sie sich fast in jedem Verhältniss, in kaltem Weingeist auch reichlich. Alkoholfreier Aether löst nur wenig davon.

Die Tolursäure wird analog der Hippursäure bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in Toluylsäure und Glycocoll zerlegt:



<sup>1)</sup> Kraut Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 360.



Die Tolursäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche Salze, namentlich sind die Alkalisalze leicht löslich.

Tolursaurer Baryt,  $\text{Ba O} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{N O}_5 + 5 \text{ aq.}$ , krystallisirt in kleinen wahrscheinlich rhombischen Nadeln der Combination  $\infty \text{P}$ ;  $\infty \text{P} \infty$ ; in heissem Wasser ist er leicht löslich.

Tolursaurer Kalk,  $\text{Ca O} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{N O}_5 + 3 \text{ aq.}$ , wird in 1 bis 2 Millimeter langen der Länge nach stark gestreiften plattenförmigen Krystallen erhalten, die sehr weich und seideglänzend sind. In heissem Wasser ist er leicht, in kaltem schwer löslich.

Tolursaures Natron krystallisirt aus Wasser in federigen Nadeln.

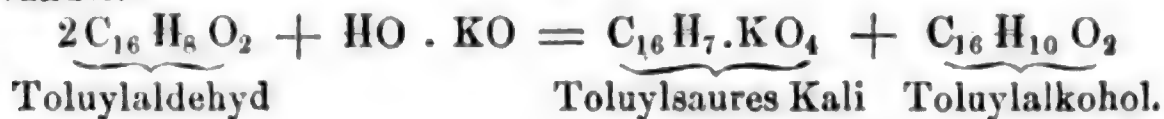
Tolursaures Silberoxyd,  $\text{Ag O} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{N O}_5$ , wird bei der doppelten Zersetzung als weisser Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich reichlich löst und beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen anschiesst.

Die Lösung des Natronsalzes fällt Bleizucker weiss, Eisenchlorid braungelb; letzterer Niederschlag schmilzt beim Kochen mit Wasser theilweise. In Alkohol ist er löslich. A. S.

Toluyll ist das Radical  $\text{C}_{16} \text{H}_7$  (im Toluyllaldehyd der Toluyllsäure u. a. m.) genannt.

Toluyllaldehyd, Toluyllwasserstoff. Der aldehydartige Körper des Toluyllalkohols:  $\text{C}_{16} \text{H}_8 \text{O}_2 = \text{C}_{16} \text{H}_7 \text{O}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\}$  (Cannizzaro<sup>1)</sup>).

Es entsteht bei der trockenen Destillation einer Mischung von toluylsaurem und ameisensaurem Kalk. Das öltartige Destillat wird mit einer Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, womit es eine krystallinische Verbindung bildet. Diese liefert bei der Behandlung mit kohlenisaurem Natron das Aldehyd als ein pfefferartig riechendes Oel, das bei  $204^\circ \text{C.}$  siedet. An der Luft geht es allmähig unter Aufnahme von Sauerstoff in Toluyllsäure über. Durch alkoholische Kalilösung wird es in toluylsaures Kali und Toluyllalkohol (s. d. Art.) verwandelt:



A. S.

Toluyllalkohol. Bis jetzt nur künstlich aus Toluyllaldehyd (s. d. Art.) dargestellt. Formel:  $\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{O}_2$ . Ein weisser krystallinischer Körper, der bei  $58,5^\circ$  bis  $59,5^\circ \text{C.}$  schmilzt und bei  $217^\circ \text{C.}$  siedet. In kaltem Wasser löst er sich nur wenig, etwas mehr in kochendem Wasser und scheidet sich daraus in öltartigen Tropfen ab, die später sich in Krystallnadeln verwandeln. In Alkohol und in Aether ist er leicht löslich. Mit Salpetersäure behandelt liefert er Toluyllaldehyd. In einem Strom von Salzsäuregas erhitzt geht er in das Chlorid  $\text{C}_{16} \text{H}_9 \text{Cl}$  über. Aus diesem Chlorid erhält man durch Erhitzen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung das Cyanid  $\text{C}_{16} \text{H}_9 \cdot \text{C}_2 \text{N}$ , woraus durch Behandlung mit Kalilauge die Säure  $\text{C}_{18} \text{H}_{10} \text{O}_4$  entsteht, welche nicht der Toluyllsäure, sondern der Alphetoluyllsäure homolog zu sein scheint. A. S.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. LIV. p. 1225; Chem. Centralbl. 1862, p. 509; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIV, S. 354.

Toluylamin syn. Toluidin S. 899.

Toluy-Ammoniak, syn. Toluidin.

Toluylchlorid, Toluylsäurechlorid. Ein dem Benzoylchlorid homologer Körper. Formel:  $C_{10}H_7O_2Cl$  (Cahours<sup>1)</sup>).

Es wird durch Destillation eines Gemenges von Toluylsäure und Phosphorperchlorid zu gleichen Aequivalenten (am besten nimmt man von letzterem einen kleinen Ueberschuss) dargestellt und von dem gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation getrennt.

Es ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,175 spec. Gewicht, die zwischen 214° und 216° C. siedet. Es raucht an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser leicht in Salzsäure und Toluylsäure. Mit Alkohol verwandelt es sich unter starker Wärmeentwicklung in toluylsaures Aethyloxyd. Mit trockenem kohlsauren Ammoniak zusammengerieben liefert es Toluamid.

Vermischt man Toluylchlorid mit salicyliger Säure und erhitzt die klare Mischung, so findet bald eine lebhafte Einwirkung unter Entwicklung von Salzsäure statt und es entsteht Tolusalicyl (vgl. Bd. VII. S. 76). In gleicher Weise verhält sich das Toluylchlorid gegen Eugenyl oder Nelkensäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 949). A. S.

Toluylendiamin, Organische zweisäurige Base, primäre Diaminbase. Formel:  $C_{14}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_{14}H_6 \\ H_4 \end{matrix} \} N_2$ . Es wurde zuerst als Nebenproduct in der Anilinfabrik von Collin in Paris erhalten, dann von Hofmann<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht.

Zur Darstellung desselben destillirt man Binitritoluol mit einer Mischung von Eisenfeile und Essigsäure, wobei das Toluylendiamin überdestillirt.

Es bildet frisch dargestellt farblose Krystalle, die sich bei Luftzutritt schwach färben; durch Behandlung mit Thierkohle wird es wieder farblos. Es schmilzt bei 99° C. und destillirt ohne Zersetzung bei etwa 280° C. In kochendem Wasser löst es sich in ansehnlicher Menge und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln ab, die zolllang werden können. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch.

Das bromwasserstoffsäure Salz,  $C_{14}H_{10}N_2 \cdot 2HBr$ , bildet kurze in Wasser und in Weingeist lösliche Krystallnadeln.

Das chlorwasserstoffsäure Salz ist in Wasser selbst in der Kälte sehr leicht löslich, krystallisirt aber leicht aus starker Salzsäure. Die Lösung des Salzes giebt mit Platinchlorid ein in goldgelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das mit Alkohol abgewaschen werden muss, da es in Wasser leicht löslich ist.

Das schwefelsäure Salz,  $C_{14}H_{10}N_2 \cdot 2HO \cdot 2SO_3$ , bildet lange wohl ausgebildete Prismen, die an der Luft sich röthlich färben. A. S.

Toluylsäure, Toluolsäure. Eine aromatische Säure der Benzoösäure homolog, durch Behandlung des Cymols mit Salpetersäure

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII. p. 189; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 315. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. LIII. p. 889 (1861).

von Noad<sup>1)</sup> erhalten. Formel:  $C_{16}H_8O_4$  oder  $HO.C_{16}H_7O_3 = \underset{H}{C_{16}H_7O_2} \bigg\} O_2$ .

Die Toluylsäure ist mit der anisyligen Säure und mit benzoësaurem Methyloxyd isomer.

Es giebt mehrere in der Zusammensetzung übereinstimmende in den Eigenschaften aber verschiedene Säuren, welche in der Hitze sich in Toluol und Kohlensäure zerlegen. Die aus dem Cymol dargestellte Säure wurde als Toluylsäure bezeichnet, welchen Namen wir beibehalten; während eine andere aus der Vulpinsäure und dem Cyanbenzyl entstehende Säure als Alphetoluylsäure (s. u. S. 917) beschrieben wurde. Endlich soll eine dritte der Salylsäure  $C_{14}H_6O_4$  homologe mit der Toluylsäure isomere Säure durch Behandlung von Toluaminsäure in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure erhalten werden, welche übrigens bis jetzt noch nicht genauer beschrieben ist (Griess).

Zur Darstellung der Toluylsäure verdünnt man käufliche Salpetersäure mit dem sechsfachen Volumen Wasser und setzt in einer Retorte auf  $\frac{1}{2}$  Kilogramm. der verdünnten Säure 125 Grm. Cymol zu. Beim Erhitzen findet nur schwache Einwirkung statt und nach 2- bis 3tägigem Kochen, wobei man öfters cohobirt, gehen mit den Wasserdämpfen keine Oeltropfen mehr über. Beim Erkalten füllt sich die Retorte mit weissen Krystallen, welche man sammelt, mit Wasser abwäscht und in kochender Kalkmilch auflöst. Nach dem Erkalten filtrirt man die Lösung des Kalksalzes ab und fällt die Säure mit Salzsäure aus. (Ist der Niederschlag nicht farblos, so wiederholt man diese Operation.) Man hat die Toluylsäure jetzt noch von beigemengter Nitrotoluylsäure zu befreien, wozu sie in Barytwasser gelöst und zur Trockne verdampft wird. Beim Ausziehen mit kaltem Wasser bleibt der nitrotoluylsaure Baryt ungelöst zurück; die Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und die gefällte Toluylsäure umkrystallisirt.

Je stärker die angewandte Salpetersäure war, um so mehr Nitrotoluylsäure ist beigemengt, aber selbst bei sehr verdünnter Säure bildet sich immer ein wenig Nitrosäure.

Die Entstehung der Toluylsäure aus Cymol erklärt sich nach folgender Gleichung:

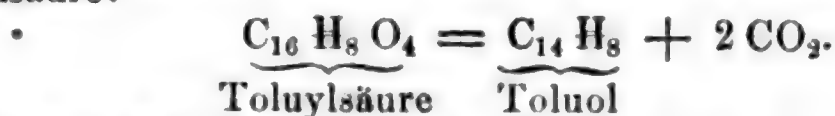


Aus der wässrigen Lösung der toluylsauren Salze fällt auf Zusatz von Salzsäure die Toluylsäure als schwere weisse käsige Masse nieder, die unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint. Aus kochendem Wasser, worin sie reichlich löslich ist, krystallisirt sie in Nadeln. Beim Erhitzenschmilzt sie erst über  $100^\circ C$ . (nach Cannizaro bei  $77^\circ$  bis  $79^\circ C$ .) und sublimirt ohne Zersetzung in schönen Nadeln. Sie siedet bei  $264^\circ C$ . Sie ist geruchlos und geschmacklos (unreine Säure riecht häufig widerlich, entfernt an Bittermandelöl erinnernd). In Holzgeist, Alkohol und Aether ist sie fast in jedem Verhältniss löslich.

<sup>1)</sup> Literatur: Cahours, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 315. — Cannizaro, Chem. Centralbl. 1862, S. 509. — Griess, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 61. — Kraut, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 360; Chem. Centralbl. 1859, S. 84. — Noad, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 288; Pharm. Centralbl. 1848, S. 178. — Temple, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 277.



Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfällt sie in Toluol und Kohlensäure:



Mit starker Salpetersäure einige Zeit gekocht, verwandelt sie sich in Nitrotoluylsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_7(\text{NO}_4)\text{O}_4$ . Destillirt man ein Gemenge von toluylsaurem Kalk und ameisensaurem Kalk, so geht Toluylaldehyd  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2$  über (Cannizaro). Bei der Destillation mit Phosphorperchlorid erhält man daraus Toluychlorid (Cahours).

Nach dem Genuss von Toluylsäure enthält der Harn eine der Hippursäure homologe Säure Tolursäure (s. d. Art.). Nach einer früheren Angabe von Hofmann verwandelt sich die Toluylsäure bei ihrem Durchgang durch den thierischen Organismus in einen krystallisirbaren indifferenten Körper, der durch Aether aus dem Harn erhalten werden kann.

Toluylsaure Salze. Die Säure bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale meist krystallisirbare Salze  $\text{RO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ , von welchen folgende untersucht sind.

Toluylsaures Aethyloxyd:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ . In die weingeistige Lösung der Säure leitet man Salzsäuregas, destillirt etwa  $\frac{2}{3}$  ab und setzt Wasser zum Rückstand, wodurch ein schwarzes schweres Oel gefällt wird. Nach dem Waschen mit Ammoniak und Wasser wird es über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es ist eine farblose aromatische Flüssigkeit, riecht dem Benzoëäther ähnlich, schmeckt bitter, siedet bei  $228^\circ\text{C}$ .

Toluylsaurer Baryt,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ , ist schwer in ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Toluylsaures Kupferoxyd,  $\text{CuO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ , durch doppelte Zersetzung als hellblauer Niederschlag erhalten, löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Ammoniak.

Toluylsaures Phenylloxyd,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$  (Kraut), wird bei der trockenen Destillation der wasserfreien Salicylsäure-Toluylsäure als farbloses bald erstarrendes Oel erhalten, welches durch kurzes Sieden mit verdünnter Kalilauge und Umkrystallisiren aus Aetherweingeist gereinigt wird. Es bildet perlgänzende weisse Blättchen, schmilzt bei  $71^\circ$  bis  $72^\circ\text{C}$ . und riecht beim Erwärmen nach Geranien.

Toluylsaures Silberoxyd,  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ , durch Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsiger Niederschlag erhalten, löst sich in kochendem Wasser auf und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nadeln.

Folgende Salze wurden nicht analysirt: Ammoniumoxydsalz krystallisirt in kleinen Prismen; Kalksalz bildet lange glänzende Nadeln; Kalisalz krystallisirt nur mit Schwierigkeit in kleinen Nadeln; Natronsalz ist noch löslicher als das vorhergehende Salz und nicht krystallisirt zu erhalten.

## Abkömmlinge der Toluylsäure.

### Jodtoluylsäure.

Formel:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_6\text{IO}_3$ . Sie wurde von Griess aus der Diazotoluy-Amidotoluylsäure (s. S. 898) durch Behandlung mit Jodwasserstoff erhalten.

Zarte weisse Blättchen oder Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether lösen.

### Nitrotoluylsäure.

Formel:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_6(\text{NO}_4)\text{O}_3$  (Noad). Sie bildet sich leicht aus Toluylsäure beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure. Auch kann sie unmittelbar aus Cymol durch Kochen mit möglichst concentrirter Salpetersäure erhalten werden. Die Einwirkung ist hierbei äusserst heftig und man muss das Cymol allmählig zu der Salpetersäure setzen, und hierauf so lange destilliren, als noch rothe Dämpfe sich entwickeln. Man verdünnt endlich mit Wasser, wäscht den Niederschlag damit ab und digerirt ihn mit Ammoniak, welches eine kleine Menge Oel ungelöst zurücklässt. Das gelöste Ammoniaksalz wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedene Nitrotoluylsäure mit kaltem Wasser abgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Säure bildet schöne rhombische Prismen von blassgelber Farbe.

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium oder Essigsäure und Eisen verwandelt sie sich in Toluaminsäure:



Von nitrotoluylsauren Salzen sind folgende beschrieben:

Nitrotoluylsaures Aethyloxyd:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_6(\text{NO}_4)\text{O}_3$ . Durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit trockener Salzsäure, Kochen und Zusatz von Wasser, wurde es als ein schnell fest werdendes Oel gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man lichtgelbe Krystalle von angenehmem Geruch, die schon im Wasserbad schmelzen und langsam wieder zu strahligen Krystallen erstarren.

Nitrotoluylsaures Ammoniumoxyd krystallisirt in langen Nadeln, verliert aber leicht einen Theil seines Ammoniaks; beim Kochen mit Thierkohle giebt es seinen ganzen Ammoniakgehalt (?) ab.

Nitrotoluylsaurer Baryt,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_6(\text{NO}_4)\text{O}_3$ , wird durch doppelte Zersetzung als weisser käsiger Niederschlag erhalten, welcher sich reichlich in siedendem Wasser löst und beim Abkühlen in sternförmig vereinten Krystallen anschießt. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich.

Nitrotoluylsaures Kali ist sehr löslich und schwierig krystallisirbar.

Nitrotoluylsaurer Kalk,  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_6(\text{NO}_4)\text{O}_3$ , durch doppelte Zersetzung als weisse Krystallmasse erhalten, ist in Wasser löslicher als das Barytsalz und krystallisirt aus der wässerigen Lösung als ein Haufwerk von schiefen rhombischen Säulen.

Nitrotoluylsaures Methyloxyd,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_6(\text{NO}_4)\text{O}_3$ , wird wie der entsprechende Aethyläther erhalten; da aber schwarze schmierige Producte sich beimengen können, so muss es in diesem Fall zur Reinigung in starker Salpetersäure gelöst, damit einige Zeit gekocht werden, worauf es durch Wasser in gelben Oeltropfen gefällt wird, die bald krystallinisch erstarren. In ganz reinem Zustande, wie man es durch Destillation mit Wasser erhält, ist es farblos. In Aether ist es leicht löslich.

Nitrotoluylsaures Silberoxyd,  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_6(\text{NO}_4)\text{O}_3$ ,

käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst beim Erkalten in federförmigen Krystallen sich abscheidet. In Alkohol ist es nur wenig löslich. Bei langem Kochen mit Wasser schwärzt es sich.

Das Natronsalz der Säure krystallisirt nicht; das Strontiansalz gleicht dem Barytsalz, doch ist es in kochendem Wasser löslicher und bildet grössere Krystalle als dieses. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriol erhält man ein basisches Kupfersalz.

### Binitrotoluylsäure.

Formel:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_5(\text{NO}_4)_2\text{O}_3$ . Entdeckt von Temple. Die Nitrotoluylsäure nitriert sich nur schwierig höher und Noad versuchte vergeblich durch Behandlung derselben mit Salpeter-Schwefelsäure die Binitrotoluylsäure darzustellen. Temple<sup>1)</sup> indessen erhielt beim zweitägigen Digeriren von Nitrotoluylsäure mit ihrem dreifachen Gewicht einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure Binitrotoluylsäure. Durch Ausfällen mit Wasser schied sie sich in Krystallen ab, die aus kochendem Wasser sich umkrystallisiren lassen.

Das Silbersalz,  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_5(\text{NO}_4)_2\text{O}_3$ , ist ein weisser Niederschlag.

### A n h a n g.

#### Alphatoluylsäure.

Formel:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ . Cannizaro<sup>2)</sup> fand 1855, dass durch Kochen von Cyanbenzyl mit Kalilauge dieses eine Säure liefert von der Zusammensetzung der Toluylsäure, die jedoch schon unter 100° C. schmilzt. Er liess es unentschieden, ob der niedere Schmelzpunkt von der Beimengung einer Verunreinigung herrühre, oder ob die Säure nur der Toluylsäure isomer sei. Möller und Strecker erhielten beim Kochen von Vulpinsäure mit Barytwasser eine der Toluylsäure isomere Säure, welche sie als Alphatoluylsäure bezeichneten; Cannizaro wiess später nach, dass die aus Benzylcyanür entstehende Säure mit ihr identisch ist.

Benzylchlorür,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}$  (dargestellt aus Toluol oder Benzylalkohol), wird mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium so lange gekocht, als sich noch Chlorkalium abscheidet, dieses abfiltrirt und die Lösung concentrirt, bis sie sich in zwei Schichten trennt, deren obere unreines Benzylcyanür ist. Man lässt dieses anhaltend mit concentrirter Kalilauge sieden, bis Alles gelöst ist und kein Ammoniak mehr sich entwickelt, verdünnt mit Wasser und fällt das etwas concentrirte Filtrat mit Salzsäure (Cannizaro).

Aus Vulpinsäure stellt man die Alphatoluylsäure durch Kochen mit Barythydrat dar (Alkalihydrate geben eine andere Säure, die Oxatolylsäure). Man kocht Vulpinsäure mit einer warm gesättigten Lösung

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 277.

<sup>2)</sup> Literatur: Cannizaro, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 468; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 246. Spätere Versuche: Compt. rend. T. LII, p. 966; Chem. Centralbl. 1861, S. 720; Compt. rend. T. LIV, p. 1225; Chem. Centralbl. 1862, S. 509. — Möller u. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 64.



von Barythydrat einige Stunden, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat, filtrirt von dem ausgeschiedenen oxalsauren Baryt ab, und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, wodurch in der Kälte die Alphetoluylsäure grösstentheils krystallinisch niederfällt. Die abfiltrirte Lösung giebt beim Eindampfen noch eine kleine Menge derselben Säure nebst viel Chlorbarium. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man sie leicht völlig rein.

Die Säure bildet farblose breite und dünne Blätter, welche einzeln als spitze Rhomben erscheinen, schön irisiren und mit der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit haben. Sie hat einen an Pferdeschweiss erinnernden Geruch. Sie schmilzt bei  $76,5^{\circ}\text{C.}$  und entwickelt schon unter  $100^{\circ}\text{C.}$  zum Husten reizende Dämpfe; bei  $265,5^{\circ}\text{C.}$  (corrigirt, direct gefunden  $262^{\circ}\text{C.}$ ) siedet sie unzersetzt. Das specifische Gewicht der festen Säure ist annähernd 1,3; das der geschmolzenen verglichen mit Wasser von  $4^{\circ}\text{C.}$  1,0778 bei  $83^{\circ}\text{C.}$ , und 1,0334 bei  $135^{\circ}\text{C.}$  Sie dehnt sich daher beim Schmelzen sehr stark aus.

In kaltem Wasser ist sie wenig, in kochendem Wasser reichlich löslich; beim Erkalten scheidet die kochend gesättigte Lösung die Säure zuerst in Oeltropfen aus, die dann erstarren. Von Alkohol sowie von Aether wird sie mit grosser Leichtigkeit gelöst.

Durch Oxydationsmittel wird die Säure nur schwierig angegriffen; kocht man sie indessen mit Schwefelsäure (die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist) und chromsaurem Kali oder Braunstein, so entweichen Kohlensäure Ameisensäure und Bittermandelöl. In rauchender Salpetersäure löst sich die Säure beim Erwärmen unter vorübergehender rother Färbung; beim Erkalten scheiden sich farblose Krystallnadeln einer Nitrosäure aus, die in Alkalien mit gelblicher Färbung löslich sind.

Mit Phosphorperchlorid erhält man Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Alphetoluylchlorid, welches letztere als farblose schwere Flüssigkeit zuletzt überdestillirt; das letzte Destillat ist röthlich gefärbt und in der Retorte bleibt ein kohligter Rückstand. Durch Behandlung mit Ammoniak erhält man daraus Alphetoluylamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$ , in Krystallschuppen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Die Salze der Alphetoluylsäure sind grösstentheils löslich; die der Alkalien und Erdalkalien krystallisiren wegen ihrer grossen Löslichkeit nur schwierig. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt die Lösung des Ammoniaksalzes einen hellgrünen Niederschlag.

Das alphetoluylsaure Silberoxyd,  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_3$ , bildet kleine farblose Krystallblättchen, die in kochendem Wasser löslich sind. (Möller und Strecker).

Destillirt man ein Gemenge von alphetoluylsaurem Kalk und ameisensaurem Kalk, so erhält man Alphetoluylsäure-Aldehyd, welches mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{S}_2\text{O}_4$  liefert. Der durch kohlen-saures Natron hieraus abgeschiedene Aldehyd wird in Aether gelöst, der ihn beim Verdunsten in Gestalt einer klebrigen Masse hinterlässt. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht daraus nicht wieder Alphetoluylsäure, sondern eine andere Säure, wie es scheint ein Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure (Cannizaro).

## Salicyl-Toluylsäure.

**Salicylsäure-Toluylsäure-Anhydrid.** Dieses der Benzosalicylsäure (Bd. VII, S. 91) homologe Anhydrid wurde von Kraut durch Erhitzen von trockenem salicylsauren Natron mit der äquivalenten Menge von Benzylchlorid, Schütteln des Productes mit einem Gemenge von Wasser und Aether bis zur Lösung und Verdunsten der ätherischen Lösung als gelbliche zähe Masse erhalten. A. S.

**Tolyl** ist das Radical  $C_{14}H_7$  genannt; syn. Benzyl (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 948).

**Tolylalkohol**, syn. Benzylalkohol s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 950.

**Tolylchlorür**, syn. Benzylchlorür (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 952).

**Tolyloxyd**, syn. Benzyläther (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 949).

**Tolyloxydhydrat**, syn. Benzylalkohol.

**Tomback.** Die kupferreicheren Messinglegirungen pflegen im Allgemeinen mit diesem Namen belegt zu werden, man nennt dieselben auch Rothmessing, bisweilen auch Rothguss, worunter man jedoch häufig auch eine kupferreiche Zinnlegirung versteht (Similor, Neugold, Chrysochalk) und gewiss hierhergehörige Zink-Kupferlegirungen: Manheimer Gold, Prinzmetall, Pinchbeck, s. d. Art. Im Chinesischen, woher der Name Tomback stammt, bedeutet derselbe soviel wie Packfong, Weisskupfer; passt also eigentlich nicht für die rothen kupferreichen Legirungen, welche bei uns darunter verstanden werden. Während die Zusammensetzung des gewöhnlichen gelben Messings sich der Formel  $Cu_3Zn_2$  nähert, wird die Zusammensetzung des Tombacks durch  $Cu_3Zn$  ausgedrückt und enthält auf 84,5 Kupfer ohngefähr 15,5 Zink. Die röthere Farbe der Legirung rührt von dem grösseren Kupfergehalte her, aber man darf aus der Nüance nicht auf den Kupfergehalt schliessen wollen, denn nach Karsten<sup>1)</sup> ist die Legirung aus gleichen Theilen Kupfer und Zink (49,3 Kupfer 50,7 Zink (Calvert und Johnson) röther als die aus 4 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zink<sup>2)</sup>. Während mit steigendem Zinkgehalt Härte und Schmelzbarkeit sich steigern, vermindern sich dadurch die Hämmerbarkeit und das specifische Gewicht. Nach Mallet<sup>3)</sup> haben die Messingsorten mit einem Procentgehalt von 90 bis 66 Thln. Kupfer sämmtlich einen feinkörnigen Bruch<sup>4)</sup> Je mehr Kupfer die Legirung enthält desto dehnbarer pflegt sie zu sein, ein desto grösseres specifisches Gewicht besitzt sie und zwar ist dasselbe meist grösser, als es sich nach den Bestandtheilen

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 160. — <sup>2)</sup> Farbenbestimmung dieser Legirung Frank H. Storer on the alloys of Copper and Zink. Cambridge 1860, nach les cercles chromatiques de Chevreul reproduits au moyen de la Chromocalcographie par Digeon. Paris 1855; Wagner's Jahresber. 1860, S. 123. — <sup>3)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXV, S. 378; auch Crace-Calvert and Johnson Phil. soc. of Manchester T. XV; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLII, S. 130. — <sup>4)</sup> Siehe Guettier, Moniteur industr. 1848; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIV, S. 203.

berechnet <sup>1)</sup>. Durch rasches Abkühlen vermindert sich das specifische Gewicht, ebenso die Härte und Zähigkeit. Das specifische Gewicht vermehrt sich durch Schlagen, Walzen und Drathziehen. Karmarsch fand bei einem aus 81,25 Kupfer und 18,75 Zink bestehenden Tombackblech das specif. Gewicht = 8,788 bei einem aus 87,5 Kupfer und 12,5 Zink bestehenden Drath = 9,00.

Es nimmt der Tomback sehr schöne Politur an, im Gebrauch läuft es jedoch leichter an als gelbes Messing, muss daher öfter geputzt werden und zwar am besten mit Oel. Es eignet sich sowohl im Guss wie im getriebenen Zustand sehr gut, um sowohl im Feuer wie galvanisch vergoldet zu werden. Seine Darstellung und Bearbeitung stimmt ganz mit der des Messings überein.

Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung verschiedener Tombacksorten.

	Kupfer.	Zink.	Zinn.	Blei.
Tomback zu vergoldeter Waare . . . . .	82,0	80,0	3,0	1,5
„ „ „ „ . . . . .	82,0	18	3,0	1,0
„ „ „ „ . . . . .	82,3	17,5	0,2	—
„ „ Gewehrbeschlägen . . . . .	80,0	17,0	3,0	—
„ von Oker am Harz . . . . .	85,0	15,0	Spur	—
„ von Hegermühl . . . . .	88,0	16,0	—	—
„ französisch . . . . .	85,8	14,7	—	—
„ hannöverisch . . . . .	86,0	14,0	—	—
Chrysochalk (Karmarsch) . . . . .	90,0	7,9	—	1,6
„ (Bolley) . . . . .	95,0	5,0	—	—
Chrysorin „ . . . . .	64,5	35,5	—	—
Oreide „ . . . . .	70,0	30,0	—	—
Zu Statuenguss (Hoffmann) . . . . .	84,4	11,3	4,3	—
„ „ „ „ . . . . .	83,0	13,0	4,0	—
„ „ „ „ . . . . .	81,0	15,3	3,6	—
„ „ „ „ . . . . .	78,1	18,5	3,4	—
Roths Tombak aus Paris . . . . .	92,0	8,0	—	—
„ „ „ „ Wien . . . . .	97,8	2,2	—	—
Glocke aus Reichenhall 1562 <sup>2)</sup> . . . . .	80,0	20,0	—	—
Weisses Messing <sup>3)</sup> . . . . .	10,0	80	Eisen	10
„ „ „ „ . . . . .	1,0	98,0	„	1
Platin zu Knöpfen . . . . .	56,0	31,8	2,5	—
„ „ „ „ . . . . .	56,0	34	5,0	—
				V.

Tombak, weisser, syn. Weisskupfer oder Arsenkupfer s. unter Kupferlegirungen Bd. IV, S. 726.

Tombazit, tombaciner Markasit, von A. Breithaupt <sup>4)</sup> als Species beschrieben, von der Grube „Freudiger Bergmann“ bei Lobenstein in Reuss, schmilzt nach Plattner vor dem Löthrohre auf Kohle mit Arsengeruch zu einer Kugel, welche sich mit grünem Nickelarseniat bekleidet, giebt beim Rösten schweflige und arsenige Säure und zerfällt zu einem grünen Pulver, reagirt mit den Flüssen auf Nickel und

<sup>1)</sup> Matthiesen, specifisches Gewicht u. elektrische Leitungsfähigkeit; Pogg. Annal. Bd. CX, S. 21, 190 u. 222. — <sup>2)</sup> Braunschweiger, Buchner's Repert. Bd. VIII, S. 251; Wagner's Jahresber. 1859, S. 96. — <sup>3)</sup> Polyt. Centralbl. 1855, S. 55. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 330.



auf Spuren von Kobalt und Eisen. Er ist bronzegelb, hat schwarzen Strich, die Härte = 4,0 bis 5,0, das specif. Gewicht = 6,64 und soll hexaëdrisch spaltbar sein. Er findet sich krystallisirt in Hexaëdern mit dem Rhombendodekaëder combinirt, derb und eingesprengt. K.

Tomellin nennt Deveux einen hypothetischen Stoff, der nach seiner Behauptung im rohen Blutroth enthalten ist, und dem Blut besondere charakteristische Eigenschaften ertheilen soll. Beweise für einen solchen Stoff sind nicht angegeben.

Tomosit nannten Germar und Jasche <sup>1)</sup> unreinen kieseligen dichten Rhodonit oder Mangankiesel. K.

Tonkabohnen sind die Früchte von *Dipterix odorata* W. (*Coumarouna odorata* Aubl.), einem zu den Leguminosen gehörenden in Guyana einheimischen Baume. Sie haben die Grösse einer starken Mandel, sind aber mehr cylindrisch als flach, nach beiden Enden etwas zugespitzt. Die äussere Schale ist dunkelbraun runzlig fettglänzend. Unter derselben befindet sich der aus zwei bräunlichen öligen Cotyledonen bestehende Kern. Der Geschmack derselben ist gewürzhaft bitter, der Geruch sehr angenehm, an den des Steinklees und Waldmeisters erinnernd.

Die Tonkabohnen enthalten nach Boullay und Boutron-Charlard <sup>2)</sup> ausser einem krystallisirbaren stearoptenartigen Riechstoffe dem Cumarin (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 236) fettes Oel, Zucker, Gummi, Stärke, Aepfelsäure, Salze und Faser. Man benutzt sie als Parfum, namentlich für Schnupftabak.

Die sogenannten englischen Tonkabohnen von *Dipterix oppositifolia* sind etwas kleiner und dunkler, sonst nicht wesentlich verschieden. Wp.

Tonkabohnencamphor, Tonkacamphor, syn. Cumarin (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 236).

Tonkabohnenstearopten s. Tonkabohnencamphor.

Tonkasäure nannte Berzelius <sup>3)</sup> die Cumarsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 241), oder Cumarinsäure von Delalande).

Tonkastearopten syn. Cumarin.

Topas, prismatischer Topas, sächsischer Chrysolith, Phengit, Physalith, Pyrophysalith, Topas, *Silice fluatée siliceuse*, *Topaz*, *Topazio*,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$ , mit Fluor anstatt einer gewissen Menge des Sauerstoffs, daher  $2\text{Al}_2\text{F}_3 + 5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$  oder  $3\text{Al}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{SiF}_3 + 5(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3)$  nach C. Rammelsberg <sup>4)</sup>. Analysirt wurden der aus Brasilien von Vauquelin <sup>5)</sup>, von Klaproth <sup>6)</sup>, von Berzelius <sup>7)</sup>, von Forchhammer <sup>8)</sup>, der vom Schnecken-

<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. Bd. XXVI, S. 108. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. T. XI, p. 480. Trommsd. N. Journ. d. Pharm. [1.] Bd. VII, S. 160. — <sup>3)</sup> Jahresber. von Berzelius Bd. XXIII, S. 444. — <sup>4)</sup> Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 565. — <sup>5)</sup> Annal. de mus. T. VI, p. 24. — <sup>6)</sup> Dessen Beiträge Bd. IV, S. 177. — <sup>7)</sup> Dessen Afhandl. Deel IV, p. 247. — <sup>8)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 402.

stein bei Auerbach im sächsischen Voigtlande von Vauquelin<sup>1)</sup>, von Klaproth<sup>2)</sup>, von Berzelius<sup>3)</sup>, der sogenannte Pyrophysalith von Finbo bei Fahlun in Schweden von Berzelius<sup>4)</sup> und Forchhammer<sup>5)</sup>, der von Trumbull in Connecticut von Forchhammer<sup>6)</sup>, sächsischer und brasilianischer von H. Ste. Claire Deville<sup>7)</sup>. Der Topas krystallisirt orthorhombisch, bildet vorherrschend prismatische Krystalle, welche meist das Prisma  $\infty P = 124^{\circ}19'$  und  $\infty P \bar{2} = 86^{\circ}52'$ , am Ende die Pyramide P mit den Endkanten  $= 141^{\circ}7'$  und  $101^{\circ}52'$  (wie die von Villarica in Brasilien), oder die Basis OP mit verschiedenen Pyramiden und Domen (wie die vom Schneckenstein in Sachsen), oder die Basis mit dem Längsdoma  $2P \infty = 92^{\circ}59'$ , und anderen Gestalten, Pyramiden und Domen (wie die von Miask in Sibirien) darstellen, und vollkommen parallel der Basis spaltbar sind. Die Prismenflächen sind meist fein vertical gestreift. Ausser deutlichen Krystallen bildet er stenglige Krystalloide, stenglige bis körnige Aggregate oder unbestimmte Individuen, derbe Massen, oder ist eingesprengt, oder findet sich als Geschiebe. Er ist bisweilen farblos, meist gefärbt, gelblich bis wein- und honiggelb, röthlich bis rosen- und hyacinthroth, bläulich bis violblau, grünlich bis berg- seladon- und spargelgrün (woher er zum Theil Aquamarin, Chrysopras, Rubicell, Chrysolith, brasilianischer Rubin und Sapphir besonders von Juwelieren genannt wird), durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, glasartig glänzend, hat die Härte  $= 8,0$  und das specif. Gewicht  $= 3,4$  bis  $3,6$ . Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, ändert beim Glühen oft die Farbe, indem die blassgelben sächsischen farblos, die dunkler gelben wie die brasilianischen rosenroth oder hyacinthroth werden; im Glasrohre mit Phosphorsalz stark erhitzt zeigt er die Fluorreaction, mit Borax schmilzt er vor dem Löthrohre langsam zu farblosem Glase, mit Phosphorsalz bildet sich ein Kieselskelett und die Perle opalisirt beim Erkalten, mit Soda giebt er eine blasige halbklare Schlacke, mit mehr Soda eine aufgeschwollene unschmelzbare Masse. In Säuren ist er unlöslich, mit Schwefelsäure lange digerirt entwickelt er etwas Fluorwasserstoffgas.

Zum Topas gehört auch das früher davon getrennte Mineral, welches Pyknit (Stangenstein, schörlartiger Beryll, Schörlit, Topas-Schörlit, weisser Stangenschörl, *Topase cylindroide*, *Pycnite cylindroide*, *Schorl blanchâtre*, *Schorl blanc prismatique*, *Leucolithe d'Altenberg*, *Beril schorliforme*, *Sorlo bianco*) genannt wurde und sich bei Altenberg in Sachsen, Schlaggenwald und Zinnwald in Böhmen, derb in stengligen Aggregaten findet, nach G. Rose<sup>8)</sup> auch die Gestalten und Spaltbarkeit des Topas zeigt. Nach den Analysen von Klaproth<sup>9)</sup>, Vauquelin<sup>10)</sup>, Bucholz<sup>11)</sup>, Berzelius<sup>12)</sup> und Forchhammer<sup>13)</sup> erscheint der Pyknit in den Mengen der gleichen Bestandtheile, wie die des Topas sind, etwas abweichend, und Rammelsberg<sup>14)</sup> berechnete, dass, wenn für Topas die Formel  $3Al_2F_3 \cdot 2SiF_3 + 5(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_3)$

1) Annal. de mus. T. IV, p. 24. — 2) Dessen Beiträge Bd. IV, S. 171. — 3) Dessen Afhandl. Deel IV, p. 247. — 4) Dessen Afhandl. Deel. IV, p. 247. — 5) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 402. — 6) Ebendas. — 7) Compt. rend. T. LII, p. 782. — 8) Dessen Krystallsystem S. 81. — 9) Dessen Beiträge. Bd. V, S. 57. — 10) Journ. de phys. T. LXII, p. 274. — 11) Schweigg. Journ. Bd. I, S. 385. — 12) Dessen Afhandl. Deel IV, p. 247. — 13) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 402. — 14) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 567.

angestellt wird, die Analysen zu dem Resultate führen: Topas weniger  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$  ist gleich Pyknit. Aus der Art des Vorkommens aber und der zum Theil deutlich bemerkbaren Zersetzung kann man folgern, dass sowohl das innige Verwachsensein mit Quarz und Lithionglimmer als auch die anfangende Zersetzung jenen Unterschied bedingen. Die stengligen Krystalloide des Pyknit lassen die Gestalt mit der des Topas nicht genau übereinstimmend finden, was eine Folge der Stengelbildung ist, die Stengel sind zum Theil vollkommen basisch spaltbar oder haben schräge Sprünge, während der Bruch unvollkommen muschlig bis uneben ist; sie sind strohgelb, gelblich-röthlich-grünlich- und graulichweiss oder grau, durchscheinend bis an den Kanten, wenig glänzend glasartig auf den Spaltungsflächen fast wachsartig auf den Bruchflächen; die Härte = 7,5 oder noch geringer, das specif. Gewicht = 3,49 bis 3,53. Das chemische Verhalten ist das des Topas. K.

Topasfels nannte Werner das Gestein des Schneckensteins im sächsischen Voigtlande, welches die bekannten Topase von da enthält und einen mächtigen Gang im Glimmerschiefer bildet. Es ist scheinbar kein eigentliches krystallinisches Gestein sondern zeigt mehr die Beschaffenheit einer Breccie, indem grosse Brocken eines topashaltigen Turmalinschiefers durch Quarz und Steinmark verkittet eine drusige Breccie zu bilden scheinen, in deren Drusen die Topase krystallisirt vorkommen. Andererseits erscheint es als ein undeutlich geschichtetes Gestein, worin krystallinisch körniges Gemenge von Quarz und Topas mit Turmalin lagenweise wechseln und die undeutliche Schichtung durch das häufige Vorkommen von grösseren und kleineren Topasdrusen unterbrochen wird, wodurch das breccienartige Aussehen entsteht. K.

Topazolith ist gelber Granat genannt worden.

Topfstein, Schneidestein, Giltstein, Weichstein, Ofenstein, Lawezstein, *Talc*, *Serpentineo upierre ollaire*, *Potstone*, *Lavezzi*, *Pietro o Talco ollare*, ist ein ungleiches Gemenge von schuppigem Talk, Chlorit und Asbest, welche Minerale innig durcheinander gewachsen und verfilzt dem Ganzen ein mehr oder weniger gleichartiges Aussehen geben und wegen ihrer Weichheit gestatten, dass man dasselbe zu Ofenplatten, Kesseln, Töpfen und dergleichen verarbeiten kann, welche feuerbeständig sind. Es enthält auch noch andere Minerale, wie Glimmer, Kalk, Bitterkalk, Magnet-eisenerz und Schwefelkies eingesprengt, ist grünlichgrau bis schwärzlich, milde, leicht schneidbar und vor dem Löthrohre unschmelzbar. Im Glasrohre erhitzt giebt es Wasser, und mit Säuren braust es zuweilen, wenn es kohlensaure Verbindungen enthält. Seine Zusammensetzung ist nach der relativen Menge der Gemengtheile verschieden, wie die Untersuchungen von Delesse <sup>1)</sup> gezeigt haben, und er enthält vorwaltend Kieselsäure, Magnesia, Wasser, Thonerde mit etwas Eisenoxyd, Kalk und auch zum Theil Kohlensäure. K.

Topinambour, Erdbirn. Die Knollen von *Helianthus*

<sup>1)</sup> v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1858, S. 73. —



*tuberosus*, Sonnenblume (s. Bd. VIII, S. 60) enthalten nach Payen Poincot und Fery:

Zucker . . . . .	14,7	Fett . . . . .	0,2
Cellulose . . . . .	1,5	Asche . . . . .	1,3
Inulin . . . . .	1,9	Wasser . . . . .	76,0
Pektin und Pektinsäure . . . .	1,3		

Die Asche enthält von zwei verschiedenen Sorten Knollen in 100 Thln:

Kohlensaures Kali . . .	9,9	36,3	Phosphorsauren Kalk	
Schwefelsaures Kali . .	11,1	10,7	und Magnesia . . . .	33,6 <sup>1)</sup> 16,6 <sup>1)</sup>
Phosphorsaures Kali . .	28,4	8,4	Kohlensauren Kalk. .	4,1
Chlorkalium . . . . .	8,4	10,7	Kohlensaure Magnesia	1,9
				10,2
Kieselerde . . . . .	2,0	6,9		

Wegen des Zucker- und Inulingehalts können die Wurzeln zur Branntweinfabrikation benutzt werden; nach Siemens <sup>2)</sup> geben 100 Pfd. Knollen nach dem Zerreiben und Kochen mit Schwefelsäure beim Gähren bis zu 12 Pfd. Branntwein von 50° Tralles, von eigenthümlich angenehmem Geruch. Fe.

Torbanehillkohle, Torbanehill-Mineral, syn. Bogheadkohle (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 254).

Torbanit, Bitumenit, Torbanehill-Kohle, Bogheadkohle, s. Bogheadkohle 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 254. Untersuchungen dieser bituminösen Substanz wurden auch von O. Matter <sup>4)</sup>, Russel <sup>5)</sup>, H. How <sup>6)</sup>, P. Bolley <sup>7)</sup>, u. A. angestellt. H. How <sup>8)</sup> untersuchte auch eine ähnliche Oelkohle genannte Substanz von Picton in Nova Scotia und die Albertkohle genannte von Hillsborough bei Neu-Braunschweig. Die Bogheadkohle wird zur Darstellung von einem kohlenstoffreichen Leuchtgas wie auch zur Darstellung von Oelen (Photogen, Solaröl u. a.) und von Paraffin benutzt.

Torberit, syn. Chalkolith.

Torf, *tourbe*, *turf*, *peat*, ist unter dem Einflusse des Wassers, des Sauerstoffes und einer gewissen Temperatur veränderte Pflanzensubstanz. Die chemische und physikalische Beschaffenheit des Torfes zeigt sich abhängig von den Pflanzenarten, aus welchen er entstanden, der grösseren oder geringeren Zersetzung die diese erfuhren, von seinen mineralischen Beimengungen und den Lagerungsverhältnissen.

Man hatte sich früher andere Anschauungen über das Wesen des Torfes gebildet <sup>9)</sup>. Stahl, Scheuchzer, Funke hielten ihn für eine reine mineralische Substanz durchdrungen von Erdöl, Erdharz, Bergpech, ja selbst von Schwefel und deshalb brennbar. Diese Ansicht konnte sich nicht lange behaupten. Schon Linné sprach sich dahin aus, dass der Torf organischer Natur und wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct der Gewächse sei, welche sich noch jetzt auf den Torf-

<sup>1)</sup> Und Thonerde. — <sup>2)</sup> Archiv d. Pharm. XCVIII, S. 94. — <sup>3)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XVI, p. 434; Pharm. Centralbl. 1850, S. 54. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 38. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 28. — <sup>6)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XXX, p. 74. — <sup>7)</sup> Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. V, S. 55. — <sup>8)</sup> Sillim. Americ. Journ. T. XXX, p. 74. — <sup>9)</sup> Wiegmann, Entstehung, Bildung und Wesen des Torfes, Braunschweig bei Vieweg 1837, S. 3.

mooren und um diese befänden. Nach Wolters war der Torf ein in stagnirendem Wasser grünendes faseriges Gewächs, begabt mit einer ausserordentlichen Kraft fortwährend zu wachsen, von vorzüglicher Brennbarkeit, gleichsam zur Feuerung geboren. Voigt hielt den Torf für ein eigenthümliches für sich bestehendes Wurzelgewebe, das immer in sich selbst fortwächst ohne nach oben Blätter und Stengel zu treiben. Von den Wurzeln der im Torfe wachsenden Pflanzen dürfe man den Torf nicht ableiten; diese Pflanzen gedeihten eben nur in demselben und ihre Wurzeln befänden sich ja unverändert in dem Torfe und könnten deutlich von ihm unterschieden werden. Plot und Anderson hielten den Torf gleichfalls für ein ordentlich wachsendes Pflanzenindividuum, keineswegs aber aus verschiedenen Vegetabilien gebildet. Andere wie Degner, Arends, Rennier nahmen an, der Torf verdanke seinen Ursprung vorzugsweise versunkenen Wäldern. — Ueber den vegetabilischen Ursprung des Torfes bestand also kein Zweifel mehr, und es war nur noch ein kleiner Schritt zum Nachweise, dass der Torf überhaupt sich aus den auf den Torfmooren wachsenden Pflanzen erzeugt habe, und noch fortwährend erzeuge. Dau in seinem Handbuche<sup>1)</sup> über den Torf gab schon eine vortreffliche Definition. Nach ihm ist der Torf eine aus abgestorbenen vegetabilischen Theilen entstandene durch einen gelinden Gährungsprocess merklich aber doch nur soweit veränderte Masse, dass sich die volle Brennbarkeit der Theile erhalten hat. Crome<sup>2)</sup> beschreibt sehr genau die erste Entstehung der Torfmoore, und seine Angaben stimmen vollkommen mit den der neueren Beobachtungen überein.

Um zu einer klaren Einsicht über die Entstehung und das Wesen des Torfes zu gelangen, ist die Aufgabe eine doppelte. Zunächst haben wir die Entstehung der Moore (Möser, Filze, Riede) und dann die des Torfes aus den die Moore bildenden Pflanzen zu betrachten<sup>3)</sup>.

Die Moore sind das Terrain, welches vermöge seiner günstigen Beschaffenheit nicht allein als Standort den Torfbildungspflanzen dient, sondern wo auch die Umwandlung der abgestorbenen Vegetation in Torf vor sich geht. Damit ist natürlich nicht gesagt, jedes Moor müsse Torf bilden, oder es sei ein Moor unbedingt zur Torfbildung nöthig, vielmehr hat Sendtner<sup>4)</sup> Fälle angeführt, die beweisen, dass es Moore ohne Torf und Torf ohne Moor gebe. So z. B. am Kochelsee ist der an den See grenzende Theil des Moores, dessen Vegetation vorzugsweise aus Schilf (*Phragmites communis*) besteht, ohne Torfbildung; das Eidinger Moos bei Wasserburg ein Wiesenmoor, der Siederfilz daselbst ein Hochmoor entbehren grossentheils des Torfes. Andererseits zeigt sich echte Torfbildung ohne Moor sehr häufig

<sup>1)</sup> Leipzig 1823, S. 152.

<sup>2)</sup> Crome, Archiv d. Agriculturchemie v. Hermbstädt Bd. IV, S. 182.

<sup>3)</sup> Wiegmann, der Torf, seine Entstehung u. s. w., Braunschweig bei Vieweg 1842. In diesem von der Berliner Akademie preisgekrönten Werkchen ist die ältere Literatur genau zusammengestellt. — Griesbach, über die Bildung des Torfes in den Ems-Mooren aus deren unveränderter Pflanzendecke, Göttingen 1846. — Lesquereux, Untersuchungen der Torfmoore im Allgemeinen, aus d. Französ. v. Lengerke, Berlin 1847. — Sendtner, Vegetationsverhältnisse von Südbayern 1854, S. 612. — Martin, die Pfälzer Torfmoore, in Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXII, S. 257. — Schröder, Zeitschr. f. deutsch. Landwirth 1860, S. 328. — Senft, die Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildung, Leipzig 1862, S. 77.

<sup>4)</sup> Sendtner a. a. O. S. 645. —

auf höheren Bergen, unter dem Einfluss beständiger Feuchtigkeitszufuhr aus der Atmosphäre. Solche Torflager finden sich z. B. am Gipfel des Hochfells, des Geigelstein auf Dolomit, am Untersberg auf Kalk, und sie erreichen mitunter eine Mächtigkeit von mehr als  $1\frac{1}{2}$  Fuss. Die angeführten Fälle sind jedoch Ausnahmen; die meisten Moore bilden Torf, und den nur einigermaassen bedeutenden Torfablagerungen ging Moorbildung voraus.

Zur Moorbildung gehören dauernd feuchte Böden oder stehende Gewässer; die Ansiedelung der das Moor bildenden Pflanzen ist hierdurch bedingt. Die Versumpfung und bleibende Durchnässung des Bodens ist abhängig von dessen Beschaffenheit und Lage, sowie von dem Zuflusse der Feuchtigkeit und ihrer Erhaltung. Zur Moorbildung geeignet wird demnach ein Boden sein, welcher das Wasser sowohl dampfförmiges als tropfbarflüssiges stark absorbirt und zurückhält. Wie sehr ein solcher Boden die Vermoorung hervorruft und befördert, beweist die Entstehung vieler Moore auf isolirten Bergrücken und in Wäldern <sup>1)</sup>. — Ein weiteres Hauptmoment der Moorbildung ist die Bodenlage. Es ist einzusehen, dass eine solche Lage die geeignetste ist, welche wie die mulden- oder kesselförmige ein leichtes Stehenbleiben des Wassers gestattet, oder durch welche unaufhörlich Wasser in den Boden gelangt. Letzteres ist vornehmlich bei flachem und durchlässigem Ufergelände bei angestauten und leicht übertretenden Flüssen und Seen der Fall; die grossartigsten Moorbildungen geschehen auf diese Weise. — Ausserdem wird der Boden fortwährend feucht erhalten durch das Versinken von Bächen und Flüssen in ihn, durch das Auftreten von Quellen, oder auch durch das von dem Ende der Gletscher abfließende Wasser <sup>2)</sup>. — Ferner ist es nothwendig, dass das zur Moorbildung dienende Terrain einen schwer durchlassenden Untergrund hat. Oft wird ein sandiger durchlassender Untergrund, indem er durch die suspendirten festen Theilchen, welche das in ihn eindringende oder ihn überfluthende Wasser mit sich führt, verschlammt, schwer durchlassend und hierdurch zur Moorbildung geeignet. Dieser zwischen den Sand oder das Gerölle sich absetzende Schlamm braucht, wie Sendtner <sup>3)</sup> nachgewiesen hat, gerade nicht thonig zu sein, amorpher Kalk z. B. leistet dieselben Dienste. Die Wiesenmoore Südbayerns haben als Untergrund Kalkgerölle, welches mit Alm <sup>4)</sup> (amorpher kohlensaurer Kalk) durchzogen und in Folge dessen schwer durchlassend ist. Desgleichen fand Walz <sup>5)</sup> die Unterlage der Torflager bei Herxheim (Pfalz) aus 82 Proc. kohlensaurem Kalk und 12 Proc. Kieselsäure bestehend. Ferner wird durch die Moorvegetation selbst und das allmälige Entstehen

<sup>1)</sup> Vergl. Bronn, Geschichte d. Natur Bd. II, S. 355; über die Versumpfung u. Vermoorung zum Theil ausgedehnter Strecken im Schwarzwalde. Ebenso Sendtner a. a. O. S. 661, über sogenannte Waldmoorbildung.

<sup>2)</sup> Nach Gastaldi bildeten sich die meisten Torfmoore von Piemont auf diese Weise (Senft a. a. O. S. 78). — <sup>3)</sup> Sendtner a. a. O. S. 620.

<sup>4)</sup> Der Alm besteht oft bis zu 94 Proc. aus kohlensaurem Kalk und enthält fast stets Eisenoxydul. Er ist in den meisten (vielleicht in allen) Fällen sehr unfruchtbar und soll sogar, nach Angabe der praktischen Landwirthschaft, der Ackerkrume beigemischt die Fruchtbarkeit derselben auf mehrere Jahre hinaus geradezu vernichten. In manchen Gegenden Bayerns bildet er häufig den Untergrund der Felder, und das Pflügen solcher, besonders wenn sie eine seichte Krumme haben, muss sehr vorsichtig geschehen. — <sup>5)</sup> Walz, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIV, S. 38.



einer Torfschicht ein stark wasserhaltender und wenig durchlassender Boden gebildet.

Das der Moorbildung zuträglichste Klima ist die gemässigte Zone. In den heissen Gegenden giebt es gewöhnlich nur auf den Hochplateaus der Gebirge Torfmoore. Indessen bestehen die grossen unter dem Namen der „*great dismal*“ bekannten Sümpfe unter 36° 8' nördl. Breite zwischen Virginien und Nord-Carolina aus einer schwarzen torfartigen Masse von 15 Fuss Mächtigkeit, welche ganz frei von erdigen Beimengungen ist <sup>1)</sup>. In den wasserreichen Gegenden Europas sowie in den kälteren Nordamerikas finden sich dagegen die ausgedehntesten Torfmoore. Um sich ein Urtheil über die Ausdehnung derselben zu bilden, führen wir hier beispielsweise an, dass die Torfmoore in Bayern, welche die ansehnlichsten in Süddeutschland sind, eine Gesamtfläche von etwa 20 Quadratmeilen haben; das grösste einzelne Moor umfasst einen Flächenraum von 2,16 Quadratmeilen (Sendtner). Die norddeutschen Moore haben eine viel beträchtlichere Grösse. Das Moor an der Leba in Hinterpommern besitzt eine Ausdehnung von 5 Quadratmeilen (Sprengel); die Emsmoore eine solche von 53 Quadratmeilen (Griesebach). Die Grafschaft Bentheim besteht zur Hälfte, das frühere Herzogthum Arenberg zu zwei Drittheilen aus Moor. Von Ostfriesland und Bremen ist der vierte und vom Königreich Hannover der sechste Theil (nach Griesebach 120 bis 130 Quadratmeilen) Torfmoor. — Nicht minder beträchtlich sind die Torfmoore in Holland, Frankreich, Schottland, Irland u. s. f. In Irland betragen sie weit über 200 Quadratmeilen (Griesebach). — Die Tiefe der Moore ist gleichfalls sehr beträchtlich oft bis zu 34 und 40 Fuss; nicht minder bedeutend sind die Torfablagerungen darin. In Litthauen zeigen nach Eiselen die Moore eine 33 bis 36 Fuss mächtige Torfschicht; die norddeutschen Moore haben nach demselben eine durchschnittliche Torfschicht von 12 bis 24 Fuss. In Bayern ist die Torfablagerung gleichfalls bis 24 Fuss mächtig.

Es ist natürlich, sobald die Bedingungen des Gedeihens der Moorpflanzen gegeben sind, dass dann die Moorvegetation entsteht. Die Pflanzen, durch welche sie gebildet wird, wuchern ausserordentlich stark und überziehen rasch das ganze Terrain, ja verbreiten sich über dasselbe hinaus und vermooren an sich ursprünglich nicht dazu geeignete Landstrecken. Die moorbildenden Pflanzen sind, nach Senft, hauptsächlich *Calluna vulgaris*, *Erica Tetralix*, verschiedene Arten von *Carex*, *Scirpus* und *Juncus*, ferner *Nardus stricta*, *Pinus Pumilio*, verschiedene Moose *Hypna* und besonders die *Sphagnen*. Hat sich einmal das Moor gebildet, ist durch das Absterben und Verändern der Pflanzen und Pflanzentheile eine humose Bodenschicht vorhanden, so siedeln sich ausser den eigentlichen Moorbildnern noch eine Reihe anderer Pflanzen an, denen eben der humose Sumpf als Standort dient. Diese tragen dann gleichfalls mächtig zur Vergrösserung und Erhöhung des Moores und zur Torfbildung bei.

Senft führt von Moorbewohnern an: *Ledum palustre*, *Andromeda polyfolia*, *Myrica Gale*, *Salix repens*, *pentandra* und *rosmarinifolia*, *Vaccinium uliginosum* und *Oxycocco*, *Empetrum nigrum*, *Betula nana*, *Menyanthes*

<sup>1)</sup> Lyell, Principles of Geologie 1853, p. 724; Percy-Knapp's Metallurgie Bd. I, S. 76.

*trifoliata*, *Drosera rotundifolia*, *intermedia* und *longifolia*, *Viola palustris*, *Malaxis paludosa*, *Scirpus cespitosus*, *Ranunculus Flammula*, *Pedicularis palustris* u. a. m.

Aber selbst an sich trockener und ursprünglich nicht zur Vermoorung geeigneter Boden wird zu dieser veranlasst, wenn sich auf ihm Pflanzen ansammeln, die eine starke Bewurzelung haben und gleichsam jegliche Feuchtigkeit festhalten; ferner durch ihre dichte Beschattung denselben vor Austrocknung und Wasserverlust schützen, und ihn endlich durch die abgestorbenen und verwesenden organischen Theile der auf ihm wachsenden Pflanzen humus- und aus dem Grund wasserhaltend machen. Solche Pflanzen sind, nach Senft<sup>1)</sup>, das gemeine Heidekraut (*Calluna vulgaris*), das Borstenkraut (*Nardus stricta*), sowie die ein Fuss hohe Zwergkiefer (*Pinus Pumilio*). Hat der Boden auf diese Weise eine feuchte Beschaffenheit erlangt, so erscheinen zwischen diesen Pflanzen in kurzer Zeit die Wassermoose (Sphagnen) und die Vermoorung ist gesichert.

Wir haben erwähnt, dass nicht nur sumpfige nasse und selbst trockene Ländereien sondern auch ruhig stehende Gewässer (See, Weiher u. s. f.) völlig vermooren können. Diese Vermoorung geschieht entweder in der Weise, dass sich die Gewässer mit einer gewöhnlich von den flachen Ufern ausgehenden Pflanzendecke überziehen, welche durch ihr fortwährendes Dicker- und Schwererwerden allmähig unter den Wasserspiegel sinkt, worauf der freie Spiegel mit einer neuen Pflanzendecke sich bekleidet — der Vorgang wiederholt sich auf diese Weise bis zur endlichen Erfüllung des Sees —; oder die Vermoorung schreitet vom Ufer aus gegen die Mitte hin allmähig fort, und indem sie den See Schritt für Schritt ausfüllt, drängt sie seinen Wasserspiegel zusammen und macht ihn kleiner; die Ufer verlängern sich gleichsam gegen die Mitte des Sees hin.

Bezüglich der Vermoorung der stehenden Gewässer sind als Beispiele anzuführen das sogenannte Steinhudermeer<sup>2)</sup>. Es liegt zwischen Leine und Weser und bildet den nördlichsten Theil des Fürstenthums Lippe-Schaumburg. Sein Flächenraum betrug früher 21000 Morgen, gegenwärtig sind 7000 Morgen davon vermoort. Die Vermoorung ist noch immer fortdauernd; an der westlichen und südwestlichen Seite breiten sich auf dem Spiegel des Wassers schwimmende Inseln oder Halbinseln (Queppen) aus, welche das Ansehen von Wiesen haben und sich eine halbe Stunde breit bis vor Altenhagen, Hagenburg, Wiedenbruch, Winzlar und Rehburg ziehen. An der Ostseite dieses Sees dagegen breitet sich eine mehr trockene öde von keinem Strauch belebte Moorfläche bis vor Neustadt am Rübenberge aus, welche sich jedoch an 10 und mehr Fuss über genanntem Meere erhebt. —

Forchhammer<sup>3)</sup> erwähnt der schwimmenden Moosdecken (sogenannter Hangesack) auf der Oberfläche der Seen auf Seeland; sie werden unter geeigneten Umständen so schwer, dass sie sich senken, worauf der freie Wasserspiegel sich mit einer neuen Decke zu überziehen anfängt.

An der pommerischen Ostseeküste giebt es, nach Berghaus<sup>4)</sup>, Moore mit einer dicken schwimmenden Pflanzendecke, unter der sich

<sup>1)</sup> Senft, n. n. O. S. 83. — <sup>2)</sup> Senft, n. n. O. S. 89. — <sup>3)</sup> Forchhammer, Jahrb. f. Mineral. 1841, S. 34. — <sup>4)</sup> Berghaus, Jahrb. f. Mineral. 1839, S. 109.

noch Wasser befindet. — In älteren Torfgruben bei Greifswalde bilden sich, wie Hornschuh <sup>1)</sup> angiebt, schwimmende Decken von *Sphagnum cuspidatum*, welche nachdem sie gehörig dick geworden sind sich zu Boden setzen, worauf sich das Wasser aufs Neue überzieht u. s. f. — Ferner finden sich sehr häufig freischwimmende zusammenhängende Pflanzenmassen auf den Seen, indem durch irgend eine Ursache (Sturm u. s. f.) sich die Pflanzendecke vom Ufer losriss. Solcher schwimmenden Pflanzendecken giebt es viele; eine sehr ausgedehnte findet sich bei Dönges in der Nähe von Eisenach. Der Durchmesser derselben beträgt 40 Ruthen, sie besteht aus einer 3 bis 5 Fuss dicken filzigen Torfmasse und ihre Oberfläche ist mit einem bunten Flor der verschiedensten Moorpflanzen überzogen <sup>2)</sup>.

Eine grosse Anzahl von Landseen giebt es ferner, welche durch die die Ufer verlängernden Moorbildungen jetzt einen gegen früher viel geringeren Umfang haben. So z. B. hat der Federsee bei Buchau (Oberschwaben) gegenwärtig noch einen Flächenraum von 800 Morgen, während dieser früher mindestens das Vierfache betrug <sup>3)</sup>.

Ogleich über die allmälige Umwandlung verschiedener Seebecken in Torfmoore und über die noch immer vor sich gehende Vermoorung derselben kein Zweifel besteht, so haben doch die Beobachtungen, welche man in der Schweiz über die sogenannten Pfahlbauten der alten Kelten gemacht hat, die erwähnte Umwandlung nicht allein bestätigt, sondern auch über Alter und Wachsen der Torfmoore wichtige Beiträge geliefert <sup>4)</sup>. Bei ihren Niederlassungen bauten nämlich die alten keltischen Völkerschaften ihre Wohnungen nicht auf trockenes Land sondern auf seichte Stellen in dem See, und verbanden sie durch hölzerne Stege mit dem Ufer. Das Fundament ihrer Wohnungen bildete der Pfahlbau. Senkrecht in den Grund eingerammte Baumstämme umgrenzten den zu Wohnungen dienenden Raum, welcher mit horizontal und meist kreuzweise übereinandergelegten Baumstämmen so ausgefüllt wurde, dass der gebildete Rost über dem Wasserspiegel hervorragte; dieser trug dann die Wohnungen. In neuerer Zeit hat man viele solcher Pfahlbauten aufgefunden. Sie waren merkwürdiger Weise immer mehr oder weniger weit vom gegenwärtigen Seespiegel entfernt und stets unter Torfmooren vergraben. Die Figur 86 (a. f. S.) giebt eine senkrechte Durchschnichtsansicht eines solchen vermoorten Pfahlbaues.

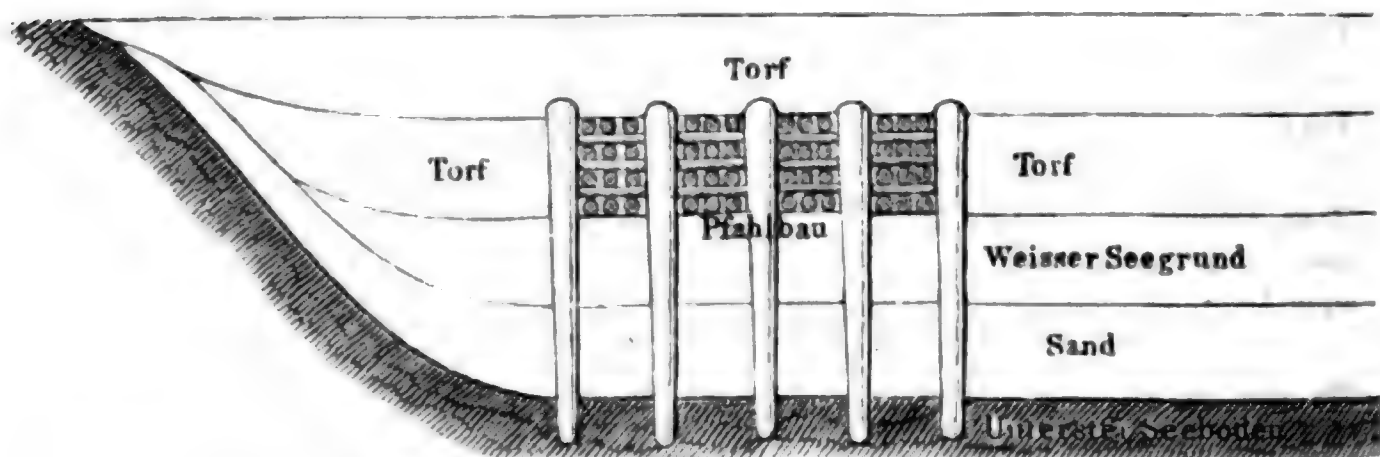
Die Moorvegetation geht wie dargethan entweder vom Untergrunde aus — bei nur durchtränktem oder seichem Wasserstande —, oder sie geht von den Ufern aus und überzieht und erfüllt die stehenden Gewässer. Die sich ansiedelnden Pflanzenarten werden selbstverständlich von der chemischen Beschaffenheit des Untergrundes und des Wassers abhängen, ihr Weiterwachsthum von der Summe der vorhandenen und jährlich zugeführten pflanzlichen Nährstoffe. Das Wasser, welches die Torfmoore durchtränkt, enthält aber pflanzliche Nährstoffe und seine Bedeutung für das Entstehen und Weiterwachsen der Moorvegetation ist nicht zu verkennen.

<sup>1)</sup> Hornschuh, Flora 1837, Bd. II, S. 737 u. 753. — <sup>2)</sup> Senft, a. a. O. S. 90. — <sup>3)</sup> Senft, a. a. O. S. 91. — <sup>4)</sup> Mittheilungen der antiquarischen Gesellschaft in Zürich, Bd. XII, Heft 3, S. 122; Bd. XIII, Abthl. 2, Heft 3; Bd. XIV, Heft 1, S. 6 u. 7. — Senft a. a. O. S. 93.



Liebig sammelte im August 1862 von dem Wasser eines ausgestochenen Torflagers in der Schweiz die dasselbe bedeckenden Wasser-

Fig. 86 .



linsen (*Lemna*). Sie gaben gut gereinigt und getrocknet 4,26 Proc. Asche, welche in 100 Theilen enthielt: Natron 1,3; Kali 14,9; Magnesia 3,7; Kalk 28,1; Eisenoxyd 8,3; Manganoxyd Spur, Phosphorsäure 6,8; Schwefelsäure 6,0; Chlornatrium 4,8; Kieselsäure 7,66; Kohlensäure etc. 18,16.

Die Analyse zeigt, dass das Wasser, auf welchem die *Lemna* gewachsen, alle zur Bildung des Pflanzenorganismus nöthigen Aschenbestandtheile enthielt, und wir können uns daher die Entstehung der Torfmoore auf völlig unfruchtbarem Untergrunde erklären. Es ist ferner gewiss, dass wenn Nährstoffe enthaltendes Wasser mit bereits fertig gebildetem Torf in Berührung kommt, dieser vermöge seiner Absorptionsfähigkeit ihm einen Theil der Nährstoffe entziehen, und dieser Entzug abhängig sein wird von der physikalischen Beschaffenheit des Torfes, von der Menge des mit ihm in Berührung kommenden Wassers und von dem Gehalte dieses an pflanzlichen Nährstoffen. Ausser dem Gehalte des Wassers an gelösten Bestandtheilen sind noch die suspendirten Theilchen, welche es mit sich führt und zwischen die Torfschicht absetzt, für die Moorvegetation gleichfalls von Belang. Durch das Voranstehende sollte die Bedeutung des Wassers für die Moorvegetation sowohl, als auch zur Erklärung des Gehaltes des Torfes an pflanzlichen Nährstoffen hervorgehoben werden.

Der Charakter eines Moores wird durch die Pflanzen, welche es erzeugten und die noch auf ihm wachsen, bedingt. Man unterscheidet im Wesentlichen Wiesenmoore (Gras- oder Grünlandsmoore) und Hochmoore (Moos- oder Heidemoore).

Die Wiesenmoore bilden weite wiesenähnliche Flächen, die gewöhnlich gegen ihre Mitte hin etwas vertieft sind. Ihre charakteristische Vegetation besteht in der Hauptsache aus Riedgräsern; die Sphagnumarten fehlen fast vollständig und nur spärlich kommen einzelne Hypnen vor. Die Heidekräuter und Vaccinien, ebenso die Filzkoppe (*Pinus Pumilio*) sind gleichfalls nicht vorhanden und nur manchmal finden sich verkrüppelte Waldkiefern (*Pinus sylvestris*). Die Bildungsorte der Wiesenmoore sind Niederungen, von kalkhaltigem Wasser fortwährend durchsickert. Ihr zumeist kiesiger oder sandiger Untergrund wird durch die vom Wasser mitgeführten und daselbst abgesetzten Schlammtheilchen (vorzüglich amorpher kohlensaurer Kalk) schwer

durchlassend. Auch aus Seen mit dem geeigneten Wasser entstehen Wiesenmoore.

Die Hochmoore, welche auf thoniger Unterlage in mulden- oder kesselförmigen Lagen sowohl in Niederungen als auch am Fusse von Bergen und selbst auf Bergrücken vorkommen, haben das Eigenthümliche, dass sie in ihrer Mitte stets gewölbt sind. Ihre charakteristische Vegetation besteht vorzüglich aus den Sphagnumarten, Heidekräutern, Vaccinien, Andromeden und der *Pinus Pumilio* <sup>1)</sup>.

Senft <sup>2)</sup> unterscheidet noch eine dritte Classe von Mooren die sogenannten Mischmoore. Sie zeigen auf mehr oder minder ausgedehnten Strecken die charakteristische Flora entweder der Hochmoore oder der Wiesenmoore. So führt Sendtner <sup>3)</sup> südbayerische Hochmoore an, welche Wiesenmoorinseln umschliessen, und umgekehrt Wiesenmoore in denen Hochmoorinseln vorkommen. Wechselnde Bodenbeschaffenheit, Auftreten von Quellen deren Wasser verschiedenen chemischen Gehalt zeigt, geben zur Bildung solcher Moore Veranlassung.

Der Torf ist bezüglich seiner Entstehung das Product der Fäulniss und langsamen Verwesung abgestorbener Pflanzen und Pflanzentheile. Durch den Einfluss des Wassers, Sauerstoffes und einer gemässigten Temperatur erleiden die abgestorbenen Moorpflanzen den Vertorfungsprocess; sie verlieren unter Entwicklung von Sumpfgas und Schwefelwasserstoff <sup>4)</sup>, unter Austreten von Kohlensäure und Wasser allmählig ihre Structur und ihren Zusammenhang, und wandeln sich in eine braune bis schwarzbraune Masse in Humus (Moder) um. Dieser Zersetzungsprocess muss in verschiedener Weise verlaufen je nach der Art der demselben unterliegenden Pflanzentheile und der Natur ihrer Bestandtheile; ferner ob die organischen Reste völlig unter Wasser getaucht oder bloss von Wasser durchdrungen und hierdurch gleichzeitig einer vermehrten Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt sind, in welchem letzteren Falle die Verwesung gegen die Fäulniss vorherrschend sein muss <sup>5)</sup>.

Wiegmann stellte Versuche über künstliche Torfbildung an und kam zu dem Resultate, dass die Veränderungen, welche die Pflanzen bei ihrem Uebergange in Torf erleiden, in einer Umwandlung der Säfte der weichen Pflanzentheile in Humussäure bestehe, während die Pflanzenfaser grösstentheils sich in Humuskohle umändere; diese beiden Stoffe bildeten aber nebst den zum Theil verbundenen zum Theil vermengten Erden und Metalloxyden den Torf <sup>6)</sup>.

Um zu einer Einsicht zu gelangen, sowohl über den Werth der auf den Mooren wachsenden Pflanzen behufs der Torfbildung als auch über die Schnelligkeit mit welcher sie sich in Torf umsetzen, untersuchte Wiegmann vier zur Torfbildung sehr geeignete Pflanzen nämlich *Erica vulgaris*, *Sphagnum palustre*, *Eriophorum vaginatum* und *Carex cespitosa*. Indem er davon ausging, dass die in Wasser löslichen Pflanzenbestandtheile am schnellsten sich umändern, dann die in Kalilauge löslichen folgen und am langsamsten die Umänderung der Pflanzenfaser in

<sup>1)</sup> Ueber die Vegetation der Wiesen- und Hochmoore, vergl. Sendtner a. a. O. S. 627. — <sup>2)</sup> Senft a. a. O. S. 104. — <sup>3)</sup> Sendtner a. a. O. S. 656. — <sup>4)</sup> Wiegmann a. a. O. S. 60. — <sup>5)</sup> Ueber die conservirenden Eigenschaften des Moorwassers, vergl. die Versuche von Sendtner a. a. O. S. 642. — <sup>6)</sup> Wiegmann a. a. O. S. 55.

Torf vor sich gehe (wie dieses z. B. an dem Moostorf ersichtlich), entsprach seine Untersuchung diesen Voraussetzungen. Er bestimmte nämlich die Pflanzenfaser, die durch Kalilauge ausziehbaren (Gallertsäure, Pflanzeneiweiss) und die durch warmes und heisses Wasser zu erhaltenden Bestandtheile (Gummi, Schleim, Gerbstoff, Eiweiss, Säure, Salze). Ausserdem behandelte er noch die Pflanzensubstanz mit Alkohol, um die Jahrhunderte lang der Zersetzung widerstehenden harz- und wachsartigen Körper zu bestimmen. Er unterwarf endlich die Asche der genannten Pflanzen der Analyse, da es keinem Zweifel unterliege, dass auch die Aschenbestandtheile eine Rolle bei dem Torfbildungsprocess spielten. Wir führen die Ergebnisse der Wiegmann'schen Analysen mit Ausschluss der Aschenanalysen an, auf welche letztere wir verweisen <sup>1)</sup>.

Namen	100 Theile lufttrockene Substanz gaben:				Aschenpro- cente der luft- trockenen Sub- stanz
	Ausziehbar durch			Pflanzen- faser	
	Wasser	Kalilauge	Alkohol		
<i>Erica vulgaris</i> . . .	30,4	25,45	5,87	38,28	1,955
<i>Sphagnum palustre</i> .	7,40	32,92	3,00	56,98	3,706
<i>Eriophorum vaginatum</i>	6,50	44,0	1,40	47,60	3,156
<i>Carex cespitosa</i> . .	50,38		3,55	44,00	7,500

Wir haben nun noch kurz die Wiedererzeugung und die fort-dauernde Bildung des Torfes zu erwähnen. Es ist klar, dass solches nur geschehen kann, wenn die Bedingungen des Wachstums der Moorpflanzen sowie die der Torferzeugung aus ihren abgestorbenen Resten fortdauern, dass hingegen jede weitere Torfbildung aufhören muss sobald die Bedingungen durch irgend ein Ereigniss gestört oder nicht mehr vorhanden sind wie z. B. durch Austrocknen der Moore oder durch Ueberschlammung. — Es liegen zahlreiche Nachweise — und schon früher wurde die Vermoorung der Pfahlbauten der alten Kelten als solcher angeführt — über die dauernde Erzeugung des Torfes vor. Hier sollen noch die Erfahrungen Sendtner's über diesen Punkt eine Stelle finden <sup>2)</sup>. Nach ihm erfolgt der Nachwuchs des Torfes sowohl in Hochmooren als auch in Wiesenmooren. In dem Torfe des Karolinenfelder Moores bei Rosenheim (Bayern) zeigen sich bei 4 Fuss Tiefe die Ueberreste von *Calluna* wie in den oberen Schichten, die Beschaffenheit des Moores hat sich daher nicht verändert, es war früher so gut Hochmoor wie jetzt. Der abgebrannte Filz bei Rosenheim (1445 Fuss, Hochmoor) hat seinen Namen, weil er vor 40 Jahren mit seinem Knieholz abbrannte. Jetzt sind alle Spuren des Brandes verwischt und die verkohlten Knieholzreste sind mit Torf überwachsen. Im Pangerfils bei Rosenheim hatten sich die Spuren des Brandes an seiner Oberfläche schon nach zwei Jahren verloren. — Im Langmoos (Hochmoor) bei Kempten fand man eine alte mit Kies überschüttete Strasse (wahrscheinlich römischen Ursprungs), welche 1½ F. mit Torf bedeckt ist. Aehnliches findet statt bei Agathazell. — Nicht minder zweifellos ist nach Sendtner der Nachwuchs des Torfes

<sup>1)</sup> Wiegmann a. a. O. S. 31. — <sup>2)</sup> Sendtner a. a. O. S. 645.



in Wiesenmooren. Auf einer zwischen Olching und Lochhausen (in der Nähe Münchens) im Jahre 1824 abgebrannten Fläche bildete sich in einem dortigen Torfstiche innerhalb 16 Jahren eine 7 Zoll hohe Torfschicht, unter welcher die verkohlte Fläche deutlich zu erkennen ist. — In der Schön im Erdingermoos (Bayern) hat sich in alten Torfstichen eine 3 Fuss hohe neue Torfschicht erzeugt. Der neu gebildete Torf ist durch eine gröbere Textur von dem regelmässig ihn umgrenzenden alten ausgezeichnet.

Wenn der Nachwuchs des Torfes unter günstigen Verhältnissen geschieht, so kann er bei einer geregelten Torfwirthschaft von grosser Bedeutung sein. Sprengel berechnete, dass unter günstigen Verhältnissen eine gleiche Fläche Torfmoor in derselben Zeit mehr Brennmaterial liefere als der beste Hochwald. Bei der Wiedererzeugung des Torfes ist Rücksicht zu nehmen, dass man den Torf nicht vollkommen austicht, sondern eine einige Zoll hohe Lage zurücklässt und auf diese die beim Ausstechen des Torfes abgenommene Abraumerde bringt.

Wir haben schon erwähnt, der Torf ist je nach der mehr oder weniger weit vorgeschrittenen Zersetzung, nach der Art der Pflanzen aus welchen er sich bildete, nach den Lagerungsverhältnissen sowie der Menge und Qualität der mineralischen Beimengungen und seiner Aschenbestandtheile verschieden. Hinsichtlich seiner äusseren Beschaffenheit kommt er theils braunkohlenähnlich structurlos theils faserig mit deutlich erkennbaren Pflanzenresten vor. So ist z. B. der ältere Torf, welcher sich in Lagern findet in denen er einem bedeutenden Drucke ausgesetzt war, schwarz, dicht, structurlos, gleichsam amorph; es finden sich keine zusammenhängenden Pflanzentheile mehr darin. Ja, wenn das Torfmoor, wie Forchhammer <sup>1)</sup> mittheilte, von Dünen sand überschüttet war, so bilden sich jene merkwürdigen Lager von fossilem Torfe wie sie an der Küste Jütlands ziemlich häufig vorkommen. Dieser Torf ist fest dicht und deutlich geschichtet; die dünnen Schichten entsprechen dem Product einer Vegetationsperiode. Wenn 1 Cubikfuss guter gewöhnlicher Moortorf 16 bis 20 Pfund wiegt, so hat der sogenannte Martörv ein Gewicht von 78 Pfund. Ein Lager dieses Torfes bei Raabjerg und Skagen hat über eine Meile Längenausdehnung. War ein solches vom Flugsande verschüttetes Torflager zum grössten Theil durch den Abfall einer Waldvegetation gebildet, so ist es unmöglich den Torf in Handstücken von der Braunkohle zu unterscheiden.

Die Unterscheidung des structurlosen Torfes von dem sogenannten Filztorfe ist ein Hauptmoment von Karmarsch's <sup>2)</sup> Eintheilung der Torfarten. Seine Classification ist die folgende:

A. Rasentorf aus sehr wenig veränderten (mehr vertrockneten als zerstörten) noch deutlich erkennbaren Moosen etc. bestehend. Seine Farbe ist hellgraugelb, bräunlich gelb, braungelb oder gelbbraun, deshalb auch gelber oder weisser Torf genannt. Er ist ferner weich, schwammig und sehr elastisch und von gleichförmigem fein- aber nicht sehr kurzfasrigem Gewebe. Einzelne dünne Wurzeln kommen manchmal in diesem Torfe vor, meistens fehlen sie jedoch gänz-

<sup>1)</sup> S. das Uebrige Forchhammer, Jahrb. d. Mineral. 1841, S. 13.

<sup>2)</sup> Karmarsch, Mittheil. des hannov. Gewerbever. 1853, S. 273; Henneberg's landwirthschaftl. Jahresber. f. 1853, S. 96.

lich. Sein specif. Gewicht beträgt 0,113 bis 0,263, das Gewicht von 1 Cubikmeter massiven Torfes = 112 bis 263 Kilogramm.; Aschengehalt gewöhnlich bis zu 1,5 Proc., selten bis 5 Proc.

B. Torf von brauner oder schwarzer Farbe, noch nicht vollständig structurlos, sogenannter junger brauner oder schwarzer Torf. Er bildet mehrere Sorten.

a. Manche Sorten dieses Torfes scheinen durch eine weiter fortgeschrittene Zersetzung des Rasentorfes entstanden zu sein, wobei die dunklere Farbe sich erzeugte und die Elasticität der nassen Substanz sich einigermaassen verminderte, so dass ihr eigener Druck sie dichter zusammenpresste, während die faserige Structur zwar noch unverändert geblieben ist, die Fasern aber mürbe und zerreiblich geworden und zum Theil schon in eine fast erdähnliche Masse verwandelt sind.

Andere bestehen aus einer kurzfasrigen zuweilen der erdigen Beschaffenheit angenäherten Masse, welche mehr oder weniger

b. mit dicken hellbraunen zähen bastartig aussehenden Büscheln langer Fasern, oder

c. mit Wurzeln, Halmen, Stengeln, Blättern, ja oft

d. mit ziemlich dicken wenig veränderten holzigen Zweigen und nicht unbeträchtlichen Holzstücken durchzogen ist.

Solche der eigentlichen Torfsubstanz fremde Theile machen oft die überwiegende Menge aus und nur ihre Zwischenräume sind mit stärker verwesten kurzfasriger erdähnlicher Masse ausgefüllt. Karmarsch unterscheidet a. und b. als Fasertorf, da er keine oder sehr wenig Wurzeln Holztheile etc. enthält; c. als Wurzel- und Blättertorf je nachdem er reichlich Wurzeln oder Blätter enthält; d. ist der Holztorf.

Das gemeinsame äussere Kennzeichen dieser verschiedenen Torfe ist die braune Farbe (gelbbraun bis schwarzbraun) und die meist geringe Härte und Festigkeit. Das specif. Gewicht beträgt 0,240 bis 0,676, oder 1 massiver Cubikmeter wiegt 260 bis 672 Kilogramm.; der Aschengehalt wechselt von 0,5 bis 14 Proc. (ausnahmsweise bis 50 Proc.).

C. Alter Torf; hier ist die Zersetzung soweit vorgeschritten dass die faserige Textur vollständig oder beinahe vollständig einer erdähnlichen Platz gemacht hat. Wohl erkennbare organische Ueberreste sind wenn überhaupt nur in geringer Menge in Form von schwer zerstörbaren Wurzeln und holzigen Theilen vorhanden. Die Farbe ist braun bis pechschwarz. Einige Sorten sind leicht und ohne Mühe zerbrechlich, andere steinartig von grosser Festigkeit; sie brechen in diesem Falle scharf kantig, die Bruchflächen wachsglänzend. Karmarsch unterscheidet zwei Sorten: den Erdtorf und den Pechtorf. Der Erdtorf besitzt eine erdähnliche Textur, Fasern sind kaum darin enthalten, oder wenn sich solche zeigen so sind sie durch die weit vorgeschrittene Vermoderung schon so mürbe geworden, dass sie beim Zerdrücken des Torfes gänzlich in Staub zerfallen; seine Bruchflächen zeigen sich matt und rauh. Das specif. Gewicht beträgt zwischen 0,41 bis 0,90 und 1 Cubikmeter dieses Torfes wiegt 414 bis 902 Kilogramm.; Aschengehalt 1,25 bis 39 Proc.

Der Pechtorf stellt durch sein dichtes Ansehen, seine Härte, die glatten sogar deutlich glänzenden Bruchflächen und die scharfeckigen Bruchstücke durch das grosse specifische Gewicht gleichsam ein Mittel-

glied zwischen den anderen schwarzen Torfgattungen (namentlich dem Erdtorf) und der Steinkohle dar. Specif. Gewicht 0,62 bis 1,03, d. h. 1 Cubikmeter wiegt 620 bis 1034 Kilogrm.; Aschengehalt 1,2 bis 8 Proc.

Senft <sup>1)</sup> unterschied gleichfalls zwischen Filztorf und structurlosem Torfe und zählte folgende Unterabtheilungen derselben auf.

A. Zu den Torfarten, deren Masse aus noch mehr oder weniger deutlich erkennbaren verfilzten Pflanzenresten, also aus noch unreifem Torfe bestehen, und die er unter dem Gattungsnamen Schwamm- oder Filztorfe aufführt, gehören: Moostorf, Gras- oder Wiesentorf (Darg), Heide- oder Hochmoortorf (Hagetorf), Blätter- oder Waldtorf und der Algen- (auch Meeres-) Torf. — Zu den reifen Torfarten, eigentlicher Torf oder Torfkohle, deren Masse vorzugsweise aus amorpher im nassen Zustande schlammiger oder teigartiger, im trockenen Zustande aber pulveriger stein- oder pechähnlicher Kohlensubstanz besteht und keine oder nur wenige meist undeutliche und stark gebräunte Pflanzenreste zeigt, rechnet er: Staubtorf (Bunk- oder Torferde, Schollerde); Pechtorf (Stich- oder Specktorf); Schlamm-, Streich- oder Baggertorf und die Torfpechkohle.

Mat hat ausserdem den Torf noch nach seinem Vorkommen (Sumpftorf, Waldtorf, Meerestorf, Bergtorf), seiner Farbe (Braun- und Schwarztorf), seiner Gewinnungs- und Zubereitungsweise (Stichtorf, Baggertorf, Maschinentorf) etc. classificirt.

Im Allgemeinen wird der Torf frisch aus den Mooren entweder als zusammenhängende Masse oder als zarter Schlamm erhalten. Wird er ausgetrocknet, so zieht er sich je nach seinem Alter mehr oder weniger zusammen. Durch Hitze oder Kälte erleidet der Torf eine Structuränderung; trocknet z. B. der Torf eines Moores aus oder gefriert derselbe, so verliert er seinen Zusammenhang, zerfällt zu Pulver (Torf- oder Bunkerde) und zieht sich geformt nicht mehr zusammen. Das specif. Gewicht des Torfes schwankt zwischen 0,25 bis 0,9; bei gepresstem Torf steigt es oft bis 1,8 <sup>2)</sup>. Das Wasserhaltungsvermögen des Torfes ist sehr bedeutend; er kann 80 bis 120 Theile Wasser binden. Der Torf vermag ausserdem grosse Mengen von Kali, Natron, Ammoniak und Phosphorsäure zu absorbiren; er verhält sich in dieser Beziehung wie Ackererde oder kalkhaltige Kohle. Es ist selbstverständlich, dass er je nach seiner physikalischen Beschaffenheit und Structur verschiedene Quantitäten dieser Stoffe festzuhalten vermag.

Ein Liter gepulverter Torf aus dem Moore Schleissheim bei München (s. Aschenanalyse später) absorbirte

Kali	} aus der wässerigen Lösung	7,892 Grm.	
Natron,		ihrer kohlen-sauren Ver-	1,247 „
Ammoniak)		bindungen	4,169 „
Basisch-phosphorsauren Kalk ( $3\text{CaO.PO}_5$ )			
aus seiner kohlen-sauren Lösung . .		0,890 „	

Wurden ferner z. B. 8 Liter feuchtes Torfpulver in 2 Theile getheilt, und die eine Hälfte mit 19 Grm. kohlen-saurem Kali und 3 Grm. kohlen-saurem Natron innig vermischt, und ebenso die zweite Hälfte mit 15 Grm. phosphorsau-rem Ammoniak und 11 Grm. kohlen-saurem Am-

<sup>1)</sup> Senft a. a. O.

<sup>2)</sup> Vogel, der Torf, seine Natur etc. Braunschweig 1860, S. 84 u. 88.



moniak, und hierauf die beiden Hälften zusammengebracht, so entwickelte sich auch bei sehr starkem Befeuchten kein Ammoniakgeruch.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung des Torfes haben wir was seine Elementar- und Aschenzusammensetzung betrifft eine Reihe von Analysen, welche einen guten Ueberblick gewähren; über seine näheren Bestandtheile hingegen besitzen wir nur unvollkommene und wenig sichere Angaben. Ausser Wachs und Harz hat man in letzterer Beziehung eine Reihe von braunen oder schwarzen Substanzen (Moder- oder Humusstoffe) aus dem Torfe dargestellt und trotz ihrer wechselnden Zusammensetzung ihnen bestimmte Namen und Formeln gegeben. Während die älteren Angaben nur zwischen in Alkalien unlöslichen und darin löslichen Humussubstanzen unterscheiden, und die Namen Geïn, Ulmin, Humin und Humuskohle für sie ebenso einen und denselben Stoff bedeuten, wie es anderseits die Namen Ulminsäure, Huminsäure und Geïnsäure thun, hat Mulder strenge zwischen Ulmin- und Huminsubstanzen unterschieden. Die braunen Humuskörper, welche sich in dem braunen Torfe finden, bezeichnete Mulder mit dem Namen Ulminstoffe, die schwarzen welche aus dem schwarzen Torfe dargestellt wurden nannte er Huminsubstanzen. Nach Mulder hat Hermann noch eine ganze Reihe von Verbindungen, welche im Torf vorhanden sein sollen, abgeschieden und ihnen Namen und Formel gegeben. Indem wir bezüglich der Eigenschaften, Darstellung und Zusammensetzung dieser Substanzen auf den Artikel Humus Bd. III, S. 917, sowie besonders bezüglich der Hermann'schen Arbeiten auf die citirten Abhandlungen verweisen, erwähnen wir kurz die Resultate der einzelnen die näheren Bestandtheile des Torfes betreffenden Untersuchungen.

Wiegmann <sup>1)</sup> fand in dem Torfe Wachs (aus dem siedenden alkoholischen Auszug beim Erkalten sich abscheidend), Harz (durch Abdampfen des vom Wachs abfiltrirten Alkoholauszuges), Erdharz (durch Ausziehen des Torfes mit Steinöl, Terpentinöl und Aether), Humussäure (durch Behandeln des Torfes mit Aetzammoniakflüssigkeit in gelinder Wärme und Fällen des schwarzbraunen Filtrats mit Salzsäure), und Humuskohle (Verkohlen des lufttrockenen Torfes). Auf diese Weise erhielt Wiegmann aus 1000 Theilen Stichtorf eines in der Nähe Braunschweigs gelegenen Hochmoores 276 Humussäure, 62 Wachs, 48 Harz, 90 Erdharz, 452 Humuskohle, 54 Wasser und 18 Asche. Ein Formtorf (Baggertorf) von einem Wiesenmoor von Braunschweig gab in 1000 Theilen 104 Humussäure, 2,5 Wachs, 4,2 Harz, 22,5 Erdharz, 4,46 Humuskohle, 21 Wasser und 400 schwere rothe Asche.

Lampadius <sup>2)</sup> wies im Torf aus der Umgebung von Freiberg die von Berzelius entdeckte Quell- und Quellsatzsäure bis zu einem Gehalt von 1,3 Proc. nach.

Mulder <sup>3)</sup> behandelte mit Wasser erschöpften niederländischen Torf mit kochendem Alkohol, welcher drei Harze daraus auflöste. Das eine C fiel beim Erkalten nieder und näherte sich sehr dem Wachse; die beiden anderen blieben in der alkoholischen Auflösung und das

<sup>1)</sup> Wiegmann a. a. O. S. 46. — <sup>2)</sup> Lampadius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 459. — <sup>3)</sup> Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 495; Bd. XVII, S. 444. — Ueber das Harz einer Torfart (Lyseklyn genannt) Jütlands, vergl. Forchhammer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 462. — Ueber Torflager nach Schrötter, s. Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 57.

Harz *A* konnte daraus durch Bleioxyd gefällt werden; das Harz *B* blieb gelöst. Im Torfe befand sich dann noch ein viertes Harz *D*, welches durch Steinöl ausgezogen wurde. Die Analyse ergab für diese vier Harze folgende Resultate:

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Kohlenstoff	73,20	77,37	79,12	80,77
Wasserstoff	9,57	10,98	11,94	12,15
Sauerstoff	17,23	11,65	8,94	7,08

In leichtem friesischen Torfe fand er ausserdem noch zwei weitere Harze, deren Zusammensetzung von der der angeführten verschieden war. Ueber Mulder's Ansicht bezüglich der Constitution der Torfharze vergleiche man die Abhandlungen.

Es wurde oben schon erwähnt, dass Mulder aus dem Harlemer Torfe je nach dem er braunen oder schwarzen Torf verwendete auch braune oder schwarze in ihrer Zusammensetzung von einander verschiedene Humussubstanzen erhielt. Die braunen Stoffe nannte er Ulmin und Ulminsäure, die schwarzen Humin und Huminsäure. Nur die Ulminsäure und Huminsäure, welche in Alkalien löslich sind, wurden aus dem Torfe dargestellt. Das in Alkalien unlösliche Ulmin und Humin konnten nicht aus ihm erhalten werden; beide Stoffe blieben mit den noch nicht umgewandelten Pflanzenresten gemischt bei der Behandlung mit Alkalien zurück <sup>1)</sup>).

Behufs der Darstellung der Huminsäure und Ulminsäure wurde der mit Wasser und Alkohol erschöpfte Torf mit einer Lösung von kohlsaurem Natron gekocht. Die alkalische Lösung des dunklen compacten Torfes war fast schwarz, die des leichten braunen hatte die Farbe des Venenblutes. Die Auflösungen wurden nach dem Klären und Filtriren durch Schwefelsäure gefällt und der ausgewaschene Niederschlag im Wasserbade getrocknet. Die auf diese Weise aus dem schwarzen Torfe erhaltene Huminsäure hielt hartnäckig Ammoniak zurück, so dass Mulder sich veranlasst sah dasselbe als in chemischer Verbindung mit der Huminsäure anzunehmen; er berechnete hierfür die Formel:  $C_{40}H_{12}O_{12} + NH_3 + 4H_2O$ . Die Formel der aus dem braunen Torfe erhaltenen Ulminsäure, welche keinen Ammoniakgehalt zeigte, war:  $C_{40}H_{14}O_{12} + 4H_2O$ . Beide Verbindungen waren nach Mulder bis auf den Ammoniakgehalt der Huminsäure und den höheren Wassergehalt identisch mit den durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Zucker erhaltenen <sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 203 u. 321.

<sup>2)</sup> Wie wenig es gerechtfertigt ist für die Humussubstanzen Formeln aufzustellen, beweisen die nachstehenden zum grossen Theil von Mulder selbst ausgeführten Analysen:

1.	Humussäure aus Harlemer Torf . . . . .	enthält 60 Proc. Kohlenstoff
2.	„ „ braunem Friesischen Torf . . . . .	62 „ „
3.	„ „ einem alten Weidenbaume . . . . .	59 „ „
4.	„ „ Ofenruss . . . . .	65 „ „
5.	„ „ der Dammerde eines Baumgartens . . . . .	58 „ „
6.	„ „ einem Rübenlande . . . . .	57 „ „
7.	„ „ einem Wiesenboden . . . . .	57 „ „
8.	„ „ einem Garten . . . . .	59 „ „
9.	„ „ desgl. . . . .	58 „ „
10.	„ „ desgl. . . . .	55 „ „

Die Humussäuren von Nro. 5 bis Nro. 10 enthielten eine gewisse Menge Mine-

Nach Mulder waren ausserdem in den untersuchten Torfarten noch Quellsäure und Quellsatzsäure anwesend.

Hermann<sup>1)</sup> zählte gleichfalls Humussäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, sowie die in Alkalien unlöslichen Huminsubstanzen als nähere Bestandtheile des Torfes auf. Allein er bezeichnerte mit diesen Namen keineswegs einzelne Körper, sondern Gruppen von Verbindungen. Die Einzelverbindungen, aus welchen die Gruppen bestehen, sind diesem Chemiker zufolge je nach dem Darstellungsmaterial und den Umständen unter welchen sie sich bildeten, in ihrer Zusammensetzung verschieden<sup>2)</sup>.

ralsubstanz und hinterliessen nach dem Einkäschern 5 — 6 — 4,1 — 2 — 3,2 — 12,5 — 6,2 — 22,8 Proc. Asche (Mulder).

Die Humussäure aus Sägespänen mit Kalihydrat dargestellt enthält nach Péligot's Analyse 72 Proc. Kohlenstoff, die Humussäure aus Torf und Braunkohle nach Sprengel 58 Proc., die aus Zucker mit verdünnter Schwefelsäure nach Malaguti 57 Proc., die aus demselben Körper oder aus Stärke mit Salzsäure gewonnene nach Stein 65 Proc. Kohlenstoff.

Nach Malaguti enthält die Humussäure Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser bildendem Verhältnisse; nach Sprengel's Analyse ist darin weniger Wasserstoff enthalten und nach Péligot enthält die Humussäure sogar auf 14 Aeq. Wasserstoff nur 6 Aeq. Sauerstoff. (Liebig, Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur u. s. w. Braunschweig 1862, 7. Aufl. Bd. I, S. 8.)

<sup>1)</sup> Hermann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 65; Bd. XXIII, S. 375; Bd. XXV, S. 189; Bd. XXVII, S. 165.

<sup>2)</sup> Hermann unterscheidet zwei Abtheilungen der Humus- (Moder-) Stoffe, nämlich die stickstofffreien und die stickstoffhaltigen. Die letzteren bildeten sich dadurch, dass bei Umwandlung der Pflanzenstoffe in Moder der Stickstoff der Luft mitwirke und zu einem constituirenden Bestandtheil werde. Im Uebrigen giebt Hermann folgendes Schema der von ihm entdeckten Modersubstanzen:

I. In Alkalien lösliche.

a. Indifferente.



b. Säure.

a. Durch Mineralsäuren fällbare.

α. Durch Essigsäure fällbare, oder Humussäuren.



β. In Essigsäure lösliche oder Modersatzsäuren (Quellsatzsäuren).

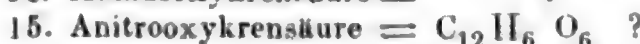
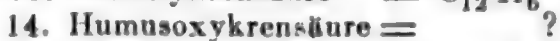
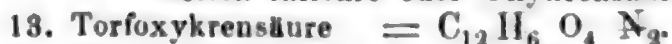


b. Durch Mineralsäuren nicht fällbare.

a. Nur durch basische Metallsalze fällbare oder Quellsäuren.



β. Durch neutrale Metallsalze aus schwach mit Essigsäure übersäuerten Flüssigkeiten fällbare oder Oxykrensäuren.



II. In Alkalien unlösliche.



Bei der Natur der Humussubstanzen dürften die von Hermann entdeckten Verbindungen kaum zum zweiten Male dargestellt werden. — Ferner liefern seine Versuche, welche beweisen sollen, dass der Stickstoff der Luft bei der Bildung des Humus zu einem Bestandtheile desselben werde, keineswegs diesen Beweis. Hermann fand nämlich den Stickstoffgehalt eines mit faulem und faulendem Holze in



Folgende Verbindungen giebt er als nähere Bestandtheile des Torfes an: Humusextract, Holzhumussäure, Anitrohumussäure, Anitrosatzsäure, Torfsatzsäure, Torfquellsäure, Anitrokrensäure, Torfoxykrensäure, Nitrolin und Moderkohle (Humin). — Zwei Arten Torf aus der Umgegend von Moskau zeigten nach ihm folgende Zusammensetzung:

Moderkohle		Moderkohle	
Nitrolin	77,50	Pflanzenreste	80,0
Pflanzenreste		Torfsatzsäure	17,0
Holzhumussäure	17,00	Anitrosatzsäure	
Humusextract	4,00	Torfquellsäure	1,0
Ammoniak	0,25	Anitrokrensäure	
Quellsäuren	Spuren	Asche	2,0
Asche	1,25		100,0
	100,00		

In einer späteren Untersuchung unterschied Soubeiran<sup>1)</sup> nur zwischen Torfhumuskohle und Torfhumus; erstere ist die in Ammoniak unlösliche schwarzbraune Substanz, welche sich auch in der Damm-erde, dem faulen Holze u. s. f. findet; letztere die darin lösliche. Soubeiran nimmt an, dass sich die organischen Stoffe bei ihrer Fäulniss und Verwesung zuerst in die unlösliche Humuskohle verwandelten und aus dieser dann der in Ammoniak lösliche Humus durch Einfluss des Sauerstoffs entstehe. Die Humusbildung gehe jedoch ohne gleichzeitige Mitwirkung von Alkalien bei Torf nur langsam vor sich. So z. B. absorbirte Torf<sup>2)</sup> aus der Gegend von Corbeil, welcher drei Monate in einer durch Quecksilber gesperrten Glocke mit Luft in Berührung war, nur eine sehr unbedeutende Sauerstoffmenge, es fand kaum Kohlensäure- und keine Humusbildung statt; wurde hingegen der Torf mit Alkalien befeuchtet, so geschah unter rascher Sauerstoffabsorption eine reichliche Bildung von Kohlensäure und Humus. Die vom Humus befreite Humuskohle, für sich oder mit Alkalien befeuchtet wiederholt der Luft ausgesetzt, bildet aufs Neue in Ammoniak löslichen Humus.

Der Humus kommt theils frei theils an Kalk gebunden vor. Im Torfe beträgt die Menge des freien Humus gegenüber dem gebundenen nur wenig; Aetzammoniakflüssigkeit zieht unbedeutende Mengen davon aus. Der gebundene Humus kann entweder durch doppelte Zersetzung mit kohlensaurem Ammoniak, oder besser durch Behandlung der Substanz zuerst mit Säuren und dann mit Ammoniak löslich gemacht und ausgezogen werden.

Zur Darstellung des Humus aus Torf behandelt man denselben

Berührung gewesenem Luftvolumens vermindert, und schloss daraus dass der atmosphärische Stickstoff aufgenommen werde, und der bei der Analyse der Humussubstanzen erhaltene Stickstoff von diesem und nicht etwa von aus der Luft absorbirtem Ammoniak herrühre. Er liess hierbei die im faulen Holze enthaltene Luft, welche nach Dessaignes viel Kohlensäure und wenig Sauerstoff enthält, völlig unberücksichtigt, weshalb auch Ritter schon dagegen geltend machte (Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. VII, 1, S. 602), dass die Differenzen im Stickstoffgehalte der Luft durch Austausch desselben gegen bereits gebildete Kohlensäure entstanden seien.

<sup>1)</sup> Soubeiran, Journ. de pharm. et chim. [3.] T. XVII, p. 321; T. XVIII, p. 5; Journ. für prakt. Chem. Bd. I, S. 291 u. 415.

<sup>2)</sup> Der Torf zeigte im natürlichen Zustande eine saure Reaction, welche selbst nach längerem Auswaschen nicht verschwand.

mit Salzsäure, wäscht mit destillirtem Wasser, zieht den Rückstand mit Ammoniak aus, und fällt den Humus ebenfalls mit Salzsäure. Der erhaltene Niederschlag wird nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Aus oben genanntem Torfe dargestellter Humus enthielt 10 Proc. Asche, und die Elementarzusammensetzung desselben — aschenfrei berechnet — war 54 Proc. Kohlenstoff, 4,64 Proc. Wasserstoff und 2,4 Proc. Stickstoff <sup>1)</sup>. Den gefundenen Stickstoff hält Soubeiran wenigstens theilweise für einen wesentlichen Bestandtheil des Humus, ohne jedoch für diese Meinung irgend einen gültigen Beweis beizubringen.

Zuletzt hat sich Fremy <sup>2)</sup> mit der Untersuchung der fossilen Brennmaterialien und des Torfes beschäftigt. Gestützt auf seine Arbeit über das Pflanzengewebe, wollte er dessen Veränderungen bei seinem Uebergange in Torf, Braunkohle u. s. f. erfahren, und welche neue Körper bei diesem Umwandlungsprocesse entständen. Die Untersuchung des Torfes ergab jedoch nichts Neues. Neben den nicht veränderten pflanzlichen Elementarorganen fand Fremy je nach dem mehr oder weniger fortgeschrittenen Torfbildungsprocesse verschiedene Mengen jener braunen oder schwarzen neutralen oder sauren, stickstoffhaltigen oder stickstofffreien Substanzen, welche man mit dem allgemeinen Namen Ulmin- oder Huminsubstanzen zu bezeichnen pflegt.

Eine vollständige Analyse des Torfes lieferte Ferstl <sup>3)</sup>. Der Torf stammte von St. Wolfgang in Oberösterreich, und stellte eine braune faserige stellenweise dichte und dann dunklere Masse dar. Ein Gewichtstheil des Torfes reducirte 14,2 Gewichtstheile Blei.

Der Torf enthielt in 100 Theilen 14,5 Wasser, 3,5 Asche und 82,0 organische Substanz.

Die fernere Untersuchung ergab in 100 Theilen des Torfes:

1. In Wasser lösliche Bestandtheile:

a. Organische Bestandtheile mit Spuren von Ammoniak . . . 1,50

b. Unorganische Bestandtheile:

Schwefelsauren Kalk . . . . .	0,04
Chlorkalium . . . . .	0,01
Chlornatrium . . . . .	0,01
Chlormagnesium . . . . .	0,05
Eisenoxyd . . . . .	0,01
Thonerde . . . . .	0,01
Kieselerde . . . . .	0,03

0,16 1,66

2. In Salzsäure lösliche Bestandtheile:

a. Organische . . . . . 0,13

b. Unorganische:

Phosphorsäure . . . . .	1,07
Kalk . . . . .	1,05
Magnesia . . . . .	0,30
Eisenoxyd . . . . .	0,12
Manganoxydul . . . . .	0,04
Thonerde . . . . .	0,31
Kieselerde . . . . .	0,05

2,94 3,07

<sup>1)</sup> Auf dieselbe Weise aus Dammerde dargestellter Humus enthielt 55 bis 57 Proc. Kohlenstoff, und ein solcher aus faulem Holze 55 bis 55,8 Proc.

<sup>2)</sup> Fremy, Compt. rend. T. LII, p. 114. — <sup>3)</sup> Ferstl, Jahrber. d. k. k. Reichsanstalt Bd. IV, S. 152; Chem. Centralbl. 1854, S. 318.

## 3. In Wasser und Salzsäure unlösliche Bestandtheile:

## a. Organische:

Humussäure . . . . .	22,60
Humuskohle . . . . .	34,70
Harz . . . . .	4,10
Wachs . . . . .	1,40
Pflanzenfaser . . . . .	16,22
	<hr/>
	82,02

b. Unorganische . . . . . 0,29

c. Wasser . . . . . 14,50

## 4. Kohlensäure unbestimmt.

96,81

In 100 Gewichtsthln. Asche, 2874 Gewichtsthln. des Torfes entsprechend, wurden gefunden:

Kohlensäure . . . . .	10,1
Phosphorsäure . . . . .	1,1
Schwefelsäure . . . . .	2,6
Kieselsäure . . . . .	45,5
Eisenoxyd . . . . .	8,7
Thonerde . . . . .	14,4
Kalk . . . . .	15,3
Magnesia . . . . .	1,3
Kali . . . . .	0,5
Natron . . . . .	0,6
	<hr/>
	100,0

Die Elementarzusammensetzung der verschiedenen Torfarten ist natürlich nicht constant, sie wird wechseln mit der geringer oder weiter vorgeschrittenen Umwandlung der den Torf bildenden Vegetabilien. Scheerer <sup>1)</sup> nahm an, die eigentliche Torfsubstanz könne als eine Verbindung von:

Kohlenstoff . . . . . 58 bis 60 Proc.

Wasserstoff . . . . . 1,5 bis 2 „

Wasser (chemisch gebunden) 40,5 bis 38 „

betrachtet werden, und Wagner <sup>2)</sup> kam bei seiner Untersuchung des Torfes von Kolbermoor zu einer ähnlichen Zusammensetzung. — Der Stickstoffgehalt des Torfes ist nicht unbedeutend; jedoch wird wohl die grösste Menge des bei der Analyse erhaltenen Stickstoffes — wegen der bedeutenden Absorptionsfähigkeit des Torfes — von dem durch ihn aus der Luft absorbirten Ammoniak herrühren. Der Gehalt des jüngeren Torfes an Stickstoff beträgt zwischen 0,6 bis 1,5 Proc., des älteren Torfes von 1,5 bis 3,5 Proc. der Trockensubstanz. Nessler und Petersen fanden sogar bei ihrer Untersuchung von 17 Sorten Torf des Grossherzogthums Baden 0,67 bis 6,33 Proc. Stickstoff. — Der Schwefelgehalt des Torfes beträgt, wenn er keinen Schwefelkies beigemengt enthält, den meisten Angaben zufolge nur wenig. Die Schwefelsäure, welche sich oft in beträchtlicher Menge in der Torfasche findet, rührt grossentheils von dem Torfe beigemengtem Gypse her.

Hinsichtlich der Ausführung der Elementaranalyse des Torfes verweisen wir auf den Artikel: Analyse, organische Bd. I, 2. Aufl., und bemerken hier nur noch, dass, wie Regnault besonders hervorhob, sehr leicht ein Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffes vorkommen kann. Nicht aller Kalk nämlich, welcher in der Asche als kohlenaurer sich findet, ist auch als solcher im Torfe enthalten, vielmehr kommen

<sup>1)</sup> Scheerer, Lehrbuch der Metallurgie Bd. I, S. 175.

<sup>2)</sup> Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1860, S. 622.



darin nicht unbedeutende Kalkantheile in Verbindung mit Humussäure vor. Beim Verbrennen hinterbleibt aber dieser Kalk als kohlensaurer und im Kaliapparate wird entsprechend weniger Kohlensäure gefunden. Es ist daher jedesmal im Torfe vor seiner Elementaranalyse die Kohlensäure der vorhandenen Carbonate zu bestimmen.

Die nebenstehende Tabelle S. 943 enthält die Elementarzusammensetzung einer Reihe von deutschen und fremdländischen Torfarten. In die Tabelle wurde ausserdem noch aufgenommen der Wassergehalt des lufttrockenen Torfes, sein specifisches Gewicht, der Aschengehalt und die bei der Verkohlung zurückbleidenden Kohlenmengen.

Nr. 1 bis 4. Analysen von Walz <sup>1)</sup>. Nr. 1 sehr gute Sorte, fest und dicht, mit wenigen unzersetzten Pflanzenresten; Nr. 2 etwas leichter und lockerer; Nr. 3 schlechte Sorte sehr leichte Filzmasse.

Nr. 4 Maximal- und Minimalwerthe aus fünf Analysen Baer's <sup>2)</sup>. Die fünf Torfarten aus den preussischen Torfstichen bei Buchfeldt, Neulangen, Flatow und Linum. Angaben über Alter und Beschaffenheit des Torfes fehlen.

Nr. 5 bis 9 von Jaekel <sup>3)</sup>. Nr. 5 schwer, dicht, braun und stark verwest; Nr. 6 leicht, locker, rothbraun, fast nur aus Pflanzenresten bestehend; Nr. 7 verfilztes Gewebe verschiedener Moose und Carexarten; Nr. 8 schwerer Torf wie Nr. 5; Nr. 9 ebenso sehr dicht.

Nr. 10 und 11 von E. Breuninger. Die Analysen wurden im Fehling'schen Laboratorium ausgeführt. Nr. 10 Torf von Oiten, schwarzbraun dicht und schwer, auf der Schnittfläche wachsglänzend; Nr. 11 Backtorf von ähnlicher Beschaffenheit.

Nr. 12 höchste und niedrigste Werthe aus 17 von Nessler und Petersen <sup>4)</sup> ausgeführten Analysen Badener Torfarten.

Nr. 13, 14 und 15 von E. Breuninger. Nr. 13 braunschwarz, dicht und schwer stark verwest, unterste Schicht des Moores. Nr. 14. Mittlere Schicht; schwarzbraun brucherdig, ziemlich schwer und dicht. Nr. 15. Unterste Schicht, etwas schwerer als Nr. 14.

Nr. 16, 17 und 18 von Mulder <sup>5)</sup>, Nr. 16 dicht; Nr. 17 leicht.

Nr. 19, 20 und 21 von Regnault <sup>6)</sup>, Nr. 19 dunkelbraun fast ohne erkennbare Pflanzenreste; 100 Thle. getrockneter Torf hinterliessen eine Asche, worin 6,0 kohlensaurer Kalk. Regnault hält dafür, dass der im Torfe enthaltene Kalk — da der Torf nicht mit Säuren aufbrauste — an Humussäure gebunden sei. Die Kohlensäure, welche beim Verbrennen des Torfes mit dem Kalk der Asche verbunden zurückbleibt, müsste daher zu der bei der Elementaranalyse erhaltenen Kohlensäure addirt werden. Diese Correctur ist bei den angeführten Analysen angebracht. Nr. 20 ähnlich der vorhergehenden Torfsorte; 100 Thle. getrockneter Torf enthielten in der Asche 6,41 kohlensaurer Kalk. Nr. 21 Zersetzung nicht soweit vorgeschritten wie bei 19 und 20, jedoch auch hier nur wenige unversehrte Pflanzentheile in der Torfmasse. Die gelbliche Asche brauste mit Säuren nicht auf.

<sup>1)</sup> Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXII, S. 275. — <sup>2)</sup> Baer, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LVI, S. 159. — <sup>3)</sup> Jaekel, Arch. d. Pharm. Bd. LXX, S. 272. — <sup>4)</sup> Nessler u. Petersen, Badisch. Correspondenzbl. 1860, S. 142; Henneberg's landwirthschaftl. Jahrb. f. 1857 bis 1861, S. 201. — <sup>5)</sup> Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 246. — <sup>6)</sup> Regnault, Annal. de mines [3.] T. XII, p. 161; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 160.

Nummer	Torf von	Wassergehalt des lufttrocknen Torfes	Specif. Gewicht	100 Theile trockener Torf geben:					Torfkohle
				Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Asche	
1	Rammstein	16,7	—	62,15	6,29	1,66	27,20	2,70	—
2	Steinwenden	16,0	—	57,50	6,90	1,75	31,81	2,04	—
3	Niedermoor	17,0	—	47,90	5,8		42,80	3,50	—
		(15,7	—	50,13	4,20		31,44	8,92	—
4	Preussen . . . . .	bis	—	bis	bis		bis	bis	—
		21,7	—	55,01	5,36		35,24	11,17	—
5	Havelniederung bei Berlin	17,63	—	56,43 <sup>1)</sup>	5,32		38,35	9,86	—
6	" " "	19,32	—	53,51	5,90		40,59	6,60	—
7	" " "	18,89	—	53,31	5,31		41,38	6,80	—
8	Linum . . . . .	31,34	—	59,43	5,26		35,31	11,99	—
9	Hamburg . . . . .	18,83	—	57,20	5,32		37,56	2,81	—
10	Bremen . . . . .	—	—	57,84	5,85	0,95	32,76	2,6	—
11	" " "	—	—	57,03	5,56	1,67	34,15	1,57	—
		11,77	—	46,75	3,57	0,67	25,87	0,89	—
12	Baden . . . . .	bis	—	bis	bis		bis	bis	—
		18,55	—	60,79	7,01	6,33(?)	49,01	14,76	—
13	Schopfloch	20,0	—	53,59	5,60	2,71	30,32	8,10	—
14	Sindelfingen	18,0	—	45,44	5,28	1,46	26,21	21,60	—
15	" " " Württemberg	18,0	—	38,72	4,24	0,88	25,89	30,60	—
16	Friesland . . . . .	—	—	57,16	5,65		33,39	3,80	—
17	" " "	—	—	59,86	5,52		33,71	0,91	—
18	Holland . . . . .	—	—	50,85	4,64		30,25	14,25	—
19	Vulcaire bei Abbeville	—	—	57,03	5,63	2,09	29,67	5,58 <sup>2)</sup>	—
20	Long " "	—	—	58,09	5,93		31,37	4,61	—
21	Champ du Feu bei Framont	—	—	57,79	6,11		30,77	5,38	—
22	Brésles . . . . .	2,17 <sup>3)</sup>	—	47,48	7,16		36,06	9,00	38,62
23	" " "	3,14	—	46,80	5,65		41,15	6,40	39,43
24	Thésy . . . . .	6,07	—	50,67	5,76	1,92	36,95	6,70	36,95
25	" " "	7,20	—	43,65	5,79		36,66	14,00	40,04
26	Bourdon . . . . .	5,55	—	47,69	6,01		39,30	7,00	37,85
27	Camon . . . . .	5,59	—	46,11	5,99	2,63	35,97	9,40	38,11
28	Remiencourt . . . . .	1,81	—	12,99	2,22		19,31	65,01	72,57
29	Cashmere . . . . .	10,40	—	33,28	3,66	1,81	21,03	29,81	—
30	Devonshire <sup>4)</sup> . . . . .	25,56	0,85	54,02	5,21	2,30	28,17	9,73	29,30
31	Cappoge, Irland . . .	—	—	51,05	6,85		39,55	2,55	26,37
32	Kilbeggan, " . . .	—	—	61,04	6,67		30,46	1,83	24,50
33	Kilbaha, " . . .	—	—	51,13	6,33		34,48	8,06	—
34	Phillipstown, " . .	—	0,405	58,69	6,97	1,45	32,88	1,99	—
35	" " " . . .	—	0,669	60,48	6,10	0,88	32,55	3,30	—
36	Wood of allen, Irland	—	0,333	59,92	6,61	1,26	32,21	2,74	—
			(0,639						
37	" " " " . . .	—	bis	61,02	5,77	0,81	32,40	7,90	—
			(0,672						

<sup>1)</sup> Nr. 5 bis 9 Elementarzusammensetzung aschenfrei berechnet. — <sup>2)</sup> 19 bis 21, Asche frei von Kohlensäure. — <sup>3)</sup> Nr. 22 bis 28, Wassergehalt im Vacuum bestimmt und die so getrockneten Torfarten zur Analyse verwendet. — <sup>4)</sup> Schwefelgehalt des trockenen Torfes 0,56 Proc.

Nr. 22 bis 28 Marsilly's <sup>1)</sup> Analysen französischer Torfe. Nr. 22 schwarzer Stichtorf erste Qualität; Nr. 23 schwammiger Stichtorf zweite Qualität; Nr. 24 dicht und schwarz erste Qualität, geformt; Nr. 25 grau und schwammig zweite Qualität, gestochen; Nr. 26 und 27 schwarz, dicht, erste Qualität, Stichtorf; Nr. 28 weisser Torf. Sämmtliche Torfarten waren im luftverdünnten Raume getrocknet, da nach Marsilly der Torf schon bei 100° C. eine merkliche Zersetzung erleiden soll; bei 100° C. getrocknet betrug nämlich ihr Gewichtsverlust zwischen 6,73 bis 19,32 Proc. Manche dieser Torfarten enthielten Schwefelkies.

Nr. 29 <sup>2)</sup> aus dem Grunde eines Sees in Caschmir, von Dr. Hugh Falconer, enthält Reste von Wasserpflanzenwurzeln aber keine von Moos. Mittel zweier Analysen von Tookey.

Nr. 30 von Vaux <sup>3)</sup>. Erdbraune Farbe; gemischt mit vielen helleren Pflanzenfasern, porös, jedoch schneidbar. Verbrennt mit leuchtender aber russiger Flamme; die zurückgebliebene Asche ist weiss, locker. Beim Verkohlen hinterbleibt eine stark geschwundene Torfkohle von der Form des Torfes; sie ist glanzlos und wenig zusammenhängend.

Nr. 31 bis 37. Sir R. Kane <sup>4)</sup>. Nach ihm enthält der Torf des Handels  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes, und wenn er unter Bedachung in der Luft getrocknet ist  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes Wasser. Nr. 34. Oberste Schicht blass rothbraun von Farbe, mit Wurzeln von Heide, Gras- und Seggenblättern. Mittlere Mächtigkeit des Moores 18 Fuss; Oberfläche 6582 Acres. Nr. 35. Aus demselben Moor ziemlich dicht, dunkelrothbraun, Pflanzenfasern noch erkennbar aber nicht botanisch bestimmbar. Nr. 36. Von der Oberfläche; leichtes, hellgelbbraunes, lockeres, faseriges Gewebe von noch bestimmbaren Moosen, besonders von Sphagnum und Hypnum. Nr. 37. Tiefere Schicht als Nr. 36; fest und dicht, tief schwarzbraun, von erdigem fast muschligem, beim Reiben harzglänzendem Bruch. Organische Structur gänzlich verschwunden.

Die Quantität und Qualität der bei dem Verbrennen des Torfes hinterbleibenden Asche ist gleichfalls sehr verschieden, denn sie besteht nicht allein aus den Aschenbestandtheilen der Pflanzen, welche sich in Torf umwandeln, sondern sie enthält auch die Mineralbestandtheile, welche sich aus dem das Moor durchtränkenden Wasser mechanisch absetzen oder aus ihm vom Torfe absorbirt wurden. Die Aschenmenge beträgt von 0,5 bis 60 und mehr Procente; jedoch sind häufig in 100 Thln. Asche gegen 70 Proc. unlösliche Stoffe, Thon und Sand, enthalten. So fand Petzholdt in der Asche eines Torfes von Rathshof 69,32 unlöslichen Rückstand.

Von den Aschenbestandtheilen, welche die Moorpflanzen zu ihrem Gedeihen bedurften, bleiben in dem aus ihnen entstehenden Torfe fast nur die unlöslichen zurück. Der grössere lösliche Theil geht bei der Zersetzung der Pflanzen in das umgebende Wasser über, um aus ihm von der Moorvegetation als Nahrung aufgenommen oder von dem bereits gebildeten Torfe absorbirt oder endlich weiter fortgeführt zu werden. Die jüngsten Torfarten werden daher — wenn sie anders nicht von

<sup>1)</sup> Marsilly, Annal. d. mines 1857, T. XII, p. 404; Chem. Centralbl. 1858, S. 734. — <sup>2)</sup> Percy-Knapp, Metallurgie, Braunschweig 1862, Bd. I, S. 78. —

<sup>3)</sup> Vaux, Journ. Chem. Soc. Vol. I, p. 318; Percy-Knapp a. a. O. S. 78. —

<sup>4)</sup> Percy-Knapp a. a. O. 78.



Schlamm etc. durchzogen sind — auch die geringsten Aschenmengen enthalten. Mit ihrer weiter fortschreitenden Zersetzung wird jedoch ihr Aschengehalt ein grösserer. Einmal vermehrt er sich relativ; dann aber erlangen auch die jüngeren Torfe durch ihre Umwandlung in eigentliche Torfsubstanz die gehörige physikalische Beschaffenheit, und diese befähigt sie aus dem umgebenden Wasser gelöste Mineralbestandtheile zu absorbiren; zuletzt gehen ihre sauren Zersetzungsproducte noch mit Kalk u. s. w. unlösliche Verbindungen ein und vermehren auch hierdurch den Aschengehalt. — Der höhere Gehalt an Asche selbst nicht verschlammter älterer Torfe ist daher leicht zu begreifen, und die Untersuchungen, welche Vohl besonders aber Petzholdt bekannt gemacht haben bestätigen ihn vollkommen.

Vohl<sup>1)</sup> untersuchte den leichten Moostorf eines Hochmoors im Canton Zürich. Der Torf bestand aus den noch ziemlich unzerstörten Theilen vorzüglich von *Sphagnum commune* (*cuspidatum?*) und *acutifolium*. Die Aschenmenge des trockenen Torfes betrug 0,92 Proc., und davon bestand fast die Hälfte aus Sand. Die Torfmoose hinterliessen zwischen 3 und 4 Proc. Asche. Um über die aus den Pflanzen bei der Torfbildung in das Wasser übergehenden Aschenbestandtheile ins Klare zu kommen, liess Vohl gesammelte Torfmoose mit destillirtem Wasser 14 Monate lang bei 10° bis 12°C. in Berührung, und untersuchte dann das Wasser und die stark gebräunte Pflanzenmasse.

Die Resultate der Vohl'schen Aschenanalysen waren nach Abzug des Unlöslichen und der Kohlensäure die folgenden. Nro. I Asche von Torfmoos, Nro. II die des wässrigen Auszugs und Nro. III des humösen Rückstandes von gefaultem Torfmoos, Nro. IV von Torf.

	I.	II.	III.	IV.
Kali . . . . .	8,0	23,1	2,3	1,9
Natron . . . . .	1,8	28,3	1,1	1,0
Chlornatrium . . . . .	19,9	19,4	0,3	0,1
Kalk . . . . .	3,1	1,9	26,1	31,1
Magnesia . . . . .	4,9	1,3	3,1	2,1
Eisenoxyd . . . . .	6,3	0,2	13,4	15,1
Manganoxyduloxyd . . . . .	Spuren	0,9	Spuren	Spuren
Thonerde . . . . .	5,8	3,1	28,7	33,9
Phosphorsäure . . . . .	1,0	0,5	3,4	4,4
Schwefelsäure . . . . .	4,3	3,1	5,9	6,8
Kieselsäure . . . . .	41,6	17,5	14,9	3,5

Petzholdt<sup>2)</sup> untersuchte die Aschenbestandtheile des Torfes aus dem Torflager (Hochmoor) von Awandus im Kirchspiele St. Simonis in Esthland. Dieses Lager hat eine Ausdehnung von 10 Quadratwerst, besitzt in seiner Mitte eine Mächtigkeit von 22 Fuss und an seinem Rande — die 1 Fuss starke Pflanzendecke (Abraumerde) abgerechnet — eine solche von 9 Fuss. Hier wurden die Proben zu den Untersuchungen genommen. Petzholdt untersuchte den Torf dieses Lagers zwei Mal. Bei der ersten Untersuchung theilte er nach Entfernung

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 185.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 1 u. Bd. LXXXVI, S. 471.

der Abraumerde die 9 Fuss starke Torflage in drei Etagen und nahm aus der Mitte jeder Etage die zur Analyse dienenden Proben. Zu der vor Kurzem publicirten zweiten Untersuchung wurde das Torfmoor in neun Etagen abgetheilt und aus ihnen das benöthigte Untersuchungsmaterial wie angegeben entnommen.

Das Torflager liess deutlich drei Schichten erkennen. Die oberste Schicht bestand aus leichtem hellbraunen Torfe, der noch viele erkennbare Pflanzenreste enthielt. Sein Kohlenstoffgehalt betrug — wasserfrei und aschenfrei — 56,6 Procent. Die aus ihm geformten Torfziegeln zeigten sich cohärent, wenn auch an den Kanten leicht abbröckelnd. — Die mittlere Schicht dunkler gefärbt mit wenig erkennbaren Pflanzenresten; Torfziegel fest und gut; Kohlenstoffgehalt 57,2 Proc. — Unterste Schicht dunkel schwarzbraun, enthielt jedoch ebenfalls noch erkennbare Pflanzenreste. Sie trocknete zu einer harten jedoch mit dem Messer schneidbaren Torfziegel von glänzender Schnittfläche; Kohlenstoffgehalt 57,9 Proc.

Petzholdt hat bei seiner ersten Untersuchung auch die Aschenanalyse der die Decke bildenden Pflanzen sowie die von *Sphagnum acutifolium* und *Sph. cymbifolium* publicirt und bezüglich der Moosaschenanalyse auf die grosse Verschiedenheit seiner und Vohl's Analyse hingedeutet.

Resultate der ersten Untersuchung. 100 Thle. kohlenensäurefreie Asche enthielten:

	Unterste Torfschicht	Mittlere Torfschicht	Oberste Torfschicht	Pflanzen- decke	Sphagnen
Unlösliches . . . . .	3,9	4,4	7,4	31,0	35,8
Lösliche Kieselsäure .	0,1	0,5	0,7	7,1	7,0
Chlornatrium . . . . .	0,2	0,4	0,5	1,9	2,0
Schwefelsäure . . . . .	28,1	25,7	38,7	3,2	3,6
Phosphorsäure . . . . .	0,7	1,4	2,2	5,1	5,9
Eisenoxyd . . . . .	20,6	14,6	4,4	10,5	5,6
Thonerde . . . . .	3,8	1,4	7,8	2,1	2,4
Kalk . . . . .	41,0	49,3	33,1	9,9	16,8
Magnesia . . . . .	0,5	0,7	1,6	4,2	6,8
Kali . . . . .	0,3	0,4	0,8	16,8	12,3
Natron . . . . .	0,5	0,9	2,5	7,8	1,4
Kohlensäure in 100 Asche . . . . .	9,402	12,911	0,705	3,537	0,926
Wassergehalt der luft- trockenen Substanz	16,56	16,07	13,20	—	—
Aschenprocente der bei 115°C. getrockneten Substanz . . . . .	11,279	8,619	1,797	2,051	2,343

Resultate der zweiten Untersuchung. 100 Thle. Asche des Torfes von Awandus waren zusammengesetzt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Unlösliches . . . . .	58,8	7,8	4,2	4,5	3,7	2,3	5,7	5,8	42,3
Lösliche Kieselsäure . .	6,4	0,4	0,5	0,8	0,6	0,3	0,1	0,0	2,2
Chlor . . . . .	0,2	0,5	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1
Schwefelsäure . . . . .	4,2	30,4	23,6	18,9	25,9	37,8	31,3	20,4	16,8
Phosphorsäure . . . . .	5,5	4,6	4,1	2,7	4,1	1,9	1,0	4,2	0,5
Eisenoxyd . . . . .	5,9	13,2	15,4	17,3	13,7	29,8	28,0	13,7	12,3
Thonerde . . . . .	8,5	5,5	1,6	0,1	—	0,3	2,5	1,6	4,1
Kalk . . . . .	6,5	30,3	36,5	40,2	39,1	36,3	27,1	38,5	18,4
Magnesia . . . . .	1,8	1,7	1,1	0,6	0,8	0,2	0,5	0,7	0,4
Kali . . . . .	1,7	2,2	1,8	1,1	1,0	0,8	0,5	0,6	0,3
Natron . . . . .	0,1	1,7	1,7	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Kohlensäure . . . . .	—	1,2	8,7	13,1	10,3	—	2,5	13,7	2,0
Aschenprocente der bei 120° C. getrockneten Substanz . . . . .	4,28	1,60	2,50	3,00	4,80	10,69	7,83	12,57	37,53

Mit I ist die oberste Schicht, mit IX die unterste Schicht bezeichnet. Die Asche der Schichten von I bis V war sehr leicht und hellgelb gefärbt, die von VI und VII schwer und rothbraun. Die Torfschicht VI enthielt viel Eisenkies eingemengt daher der höhere Aschengehalt. Nro. VIII und IX gaben eine schwere aber hellroth gefärbte Asche. Die Torfschicht IX enthielt offenbar vom Untergrund des Torflagers beigemischt.

Die folgende Tabelle (s. S. 948) enthält eine Uebersicht der Aschenzusammensetzung verschiedener Torfarten.

Nr. 1 bis 3 Analysen von Walz, entsprechen den gleichen Nummern der Tabelle S. 943. Nr. 4 bis 7 Analysen von Jaekel, entsprechen den Torfarten 5 bis 9 der Tabelle S. 943. Nr. 9 bis 11 analysirt von Websky<sup>1)</sup>, Torfarten von Grünwald (Preussen); 9 dichter Torf, Aschengehalt 5,74; Nr. 10 mittlerer Torf, Aschengehalt 2,83 und Nr. 11 leichter Torf, Aschengehalt 0,57 Proc. Nr. 12 bis 15 Analysen von Kane, entsprechen den Torfarten Nr. 34 bis 37 der Tabelle S. 943. Nr. 16 bis 19 bayerische Torfe, analysirt von Zöllner; Nr. 16 Torf von Schleissheim, gab lufttrocken 20,83 Proc. Wasser, getrocknet 7,60 Proc. Asche und 3,15 Proc. Stickstoff; Nr. 17 von Haspelmoor, die Trockensubstanz gab 12,80 Proc. Asche und 2,90 Proc. Stickstoff, der lufttrockene Torf enthielt 17,26 Proc. Wasser; Nr. 18 und 19 Torf von Rosenheim; sämtliche Torfarten in der Zersetzung weit vorgeschritten. Nr. 20 Aschenanalyse des Presstorfes von Kolbermoor (Bayern), von Wagner<sup>2)</sup>; Wassergehalt des lufttrockenen Torfes 15,5 Proc., Aschengehalt desselben 4,21 Proc. Nr. 21 bis 23 Analysen von Anderson; Nr. 21 holländischer Torf; Nr. 22 und 23 Torf aus Schottland. Nro. 24 und 25 Analysen von Johnson<sup>3)</sup>, amerikanischer Torf.

<sup>1)</sup> Websky, de turfæ compositione et formatione, Dissertat. Berlin 1860.

<sup>2)</sup> Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, S. 618. — <sup>3)</sup> Peat and Manures, Hartford 1859, p. 79.



	1	2	3	4 <sup>2)</sup>	5 <sup>3)</sup>	6	7	8 <sup>4)</sup>	9
Natron . . . . .	2,4	0,8	8,0	Spur	0,8	0,2	0,2	5,7	0,2
Kali . . . . .	2,3	0,7	0,8	0,8	0,2	0,2	0,2	3,6	0,4
Magnesia . . . . .	—	—	—	Spur	3,0	3,0	2,4	24,4	1,5
Kalk . . . . .	9,8	10,2	17,2	45,7	33,3	37,0	39,3	14,7	4,7
Thonerde . . . . .	4,5	2,5	1,8	0,9	1,4	2,3	1,4	2,1	3,9
Eisenoxyd . . . . .	37,5	20,2	14,0	6,9	25,2	8,6	13,2	4,9	3,5
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	3,6	1,1	1,0	5,4	3,9	1,7
Schwefelsäure . . . . .	3,7	5,6	2,4	8,7	5,7	4,5	5,8	17,9	1,1
Chlor . . . . .	3,1 <sup>1)</sup>	2,6 <sup>1)</sup>	2,0 <sup>1)</sup>	0,6	0,3	0,3	0,4	2,0	0,2
Lösliche Kieselsäure . . . . .	4,1	5,7	16,0	2,2	1,0	0,6	1,6	—	4,9
Kohlensäure . . . . .	2,5	2,5	3,5	17,1	18,8	30,6	24,4	—	—
Sand, Thon u. Unbestimmtes	32,4	49,0	39,2	14,4	6,8	9,5	4,1	16,6	76,7

	10	11	12	13	14	15	16	17
Natron . . . . .	1,1	1,4	1,9	1,4	1,6	0,5	0,9	0,2
Kali . . . . .	1,0	1,3	1,3	0,4	0,5	0,2	1,9	1,0
Magnesia . . . . .	1,6	15,7	7,6	1,6	7,5	1,2	2,6	0,9
Kalk . . . . .	5,9	23,8	36,5	40,9	33,0	24,9	31,4	10,4
Thonerde . . . . .	6,9	10,7	5,4	3,8	1,6	0,3	13,2	21,2
Eisenoxyd . . . . .	4,2	6,7	15,6	15,9	13,2	19,4	—	—
Phosphorsäure . . . . .	2,0	5,5	2,5	1,4	1,4	0,2	0,9	2,0
Schwefelsäure . . . . .	2,9	11,0	14,1	14,5	20,1	10,7	2,0	1,1
Chlor . . . . .	0,6	1,8	1,4 <sup>5)</sup>	0,9 <sup>5)</sup>	1,7 <sup>5)</sup>	0,3 <sup>5)</sup>	0,5	0,3
Lösliche Kieselsäure . . . . .	—	4,4	3,6	1,1	2,1	1,1	7,9	21,2
Kohlensäure . . . . .	—	—	7,7	15,0	8,3	13,9	—	—
Sand, Thon u. Unbestimmtes	73,6	17,9	2,1	2,1	7,6	26,8	38,2	39,3

	18	19	20	21	22	23	24	25
Natron . . . . .	0,7	0,6	0,3	1,1	1,0	—	0,6	—
Kali . . . . .	1,4	1,1	0,7	1,2	0,7	0,4	0,7	0,8
Magnesia . . . . .	0,8	0,4	0,9	4,5	0,4	—	6,0	4,9
Kalk . . . . .	6,7	3,2	11,2	11,7	1,2	1,3	40,5	35,6
Thonerde . . . . .	14,8	5,8	28,4	2,9	—	1,8	5,1	9,1
Eisenoxyd . . . . .	—	—	4,5	5,3	30,7 <sup>6)</sup>	12,5	—	—
Phosphorsäure . . . . .	0,7	0,5	0,9	—	—	—	0,5	0,7
Schwefelsäure . . . . .	1,8	0,8	2,6	9,7	5,5	2,0	5,5	10,4
Chlor . . . . .	0,5	0,3	Spur	1,5 <sup>1)</sup>	—	0,1 <sup>1)</sup>	0,1	0,4
Lösliche Kieselsäure . . . . .	14,4	11,9	12,3	9,8	—	81,6	8,2	1,4
Kohlensäure . . . . .	—	—	1,0	—	—	—	—	—
Sand, Thon u. Unbestimmtes	57,0	74,5	37,2	51,5	60,6	—	31,7	37,3

Wird der Torf im lufttrockenen Zustande einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so verliert er zuerst Wasser. Die Menge desselben, welche beim Erhitzen auf 100° C. entweicht, beträgt zwischen 8 bis 25 Proc. Nach Marsilly<sup>7)</sup> soll jedoch bei 100° C. der Torf schon eine beträchtliche Zersetzung erleiden und daher der Gewichtsverlust bei dieser Temperatur nicht bloss vom Wasser herrühren. Um das hygroskopische Wasser im Torfe zu bestimmen, schlägt er vor denselben im Vacuum zu trocknen. Der Gewichtsverlust, welchen sieben auf diese Weise getrocknete Torfarten erlitten, betrug zwischen 1,81

<sup>1)</sup> Chlornatrium. <sup>2)</sup> Nebst 1,11 Schwefel. <sup>3)</sup> Nebst 1,21 hygrosk. Wasser. <sup>4)</sup> Nebst 4,12 hygrosk. Wasser. <sup>5)</sup> Chlorwasserstoff. <sup>6)</sup> Mit Eisenoxydul.

<sup>7)</sup> Chem. Centralbl. 1858, S. 734.

bis 7,20 Proc., während sie bei 100° C. getrocknet zwischen 6,73 bis 19,32 Proc. verloren, ohne dass im letzteren Falle das Gewicht bei fortgesetztem Trocknen constant geblieben wäre. Wird der Torf weiter bis auf 200° C. erhitzt, so geht nach Marsilly Sauerstoff und Wasserstoff fort, und zwar mehr Wasserstoff als dem wasserbildenden Verhältnisse entspricht; es tritt ausserdem ein Verlust von Kohlenstoff ein. Schwarzer Torf von Thésy (A) verlor im luftverdünnten Raume 6,37, bei 100° C. = 16,0 und bei 120° C. = 17,70 Proc.; schwarzer Torf von Bourdon (B) im Vacuum = 5,55, bei 100° C. = 17,32, bei 200° C. = 24,59 Proc. Die Elementarzusammensetzung des Torfes A bei 120° C. und von B bei 200° C. war:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
A	54,56	4,87	33,27	7,30
B	56,32	4,59	30,17	8,92.

Hätten die beiden Torfarten nur Wasser verloren, so müsste ihre Zusammensetzung sein:

A	57,50	5,05	29,85	7,60
B	59,72	4,72	26,76	8,77.

Der Torf bei Luftzutritt weiter erhitzt entzündet sich und verbrennt zum grösseren Theile mit Flamme; sein kleinerer Theil bleibt als glühende Kohle zurück, welche etwas langsamer als Holzkohle aber so vollständig als diese verbrennt; die weisse oder röthliche Torfasche schmilzt nicht. Der Heizeffect des Torfes ist verschieden nach Wassergehalt, Dichtigkeit, Grad der Zersetzung und Aschenmenge (man vergl. hierüber Brennmaterialien, 2. Aufl. Bd. II, S. 384).

Durch trockene Destillation bei Luftabschluss liefert der Torf gasförmige Stoffe eine wässrige Flüssigkeit und Theer; in der Retorte bleibt Kohle. — Die Destillationsproducte des Torfes sind noch unvollständig untersucht, allein es lässt sich trotzdem mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass sie in der Mitte stehen zwischen denen des Holzes und der Steinkohlen. Die jüngeren noch aus wenig zersetzten Pflanzenstoffen bestehenden Torfe werden sich bei der Destillation ähnlich verhalten wie das Holz, die älteren Torfe hingegen sich mehr den Steinkohlen nähern (man vergl. Artikel Theer).

Die gasförmigen Producte, welche bei der Torfdestillation auftreten, bestehen aus Kohlenwasserstoffen: Elayl (Aethylen  $C_4H_4$ ), Butylen  $C_8H_8$ , Sumpfgas, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff (Vohl), Wasserstoff und Stickstoff.

Die Frage, ob Gas zu Beleuchtungszwecken aus dem Torfe dargestellt werden könne, wurde durch die von Pettenkofer entdeckte Bereitungsweise des Holzgases erledigt. Die Versuche, welche man seither über Torfgasfabrikation anstellte, sind sehr befriedigend ausgefallen und haben zur Ausführung der letzteren im Grossen veranlasst. Es ist auch hier wie bei der Holzgasfabrikation nöthig die Destillationsproducte einen langen Weg über stark erhitzte Flächen machen zu lassen, denn nur dadurch werden sie vollkommen vergast und liefern ein brauchbares Product. Ein Haupterforderniss zur Torfgasfabrikation sind daher zweckmässig construirte Retorten. Die engen Steinkohlengasretorten genügen nicht; die Destillationsproducte können hier viel zu schnell und daher unvergaset entweichen. In älteren Anstalten, wo man

Steinkohlenretorten verwendete, genügte daher auch eine einzige Destillation zur Herstellung des Gases nicht, vielmehr musste man zuerst den Torf für sich in einer Retorte zersetzen und das schlecht leuchtende Gas einstweilen gereinigt im Gasometer aufbewahren. Der bei dieser ersten Destillation erhaltene Theer wurde dann in einer Doppelretorte für sich zersetzt und das erzeugte stark leuchtende Gas mit dem wenig leuchtenden gemischt. Köchlin, Duchatet und Perpigna<sup>1)</sup> führen an, dass man nur die Hälfte des Torftheers zu vergasen brauche, um das schlecht leuchtende Gas der ersten Destillation in vortreffliches Leuchtgas zu verwandeln.

Gegenwärtig wird das Torfgas durch eine einzige Destillation gewonnen. Schilling<sup>2)</sup> beschreibt die Torfgasanstalt in Uetersen (Holstein) und die daselbst in Anwendung kommenden Retorten. Diese sind im Wesentlichen eiserne  $\Omega$ -Retorten von 2 Fuss lichter Weite 1 Fuss 3 Zoll Höhe und 7 Fuss 9 Zoll Länge. Die Kanten sind abgerundet und der Boden ist nach aussen flach gewölbt. Oben auf jeder Retorte befinden sich der Länge nach drei Züge, in denen die in den Retorten entwickelten Gase und Dämpfe vor ihrem Entweichen hin und her geführt werden, wo also die Gasification vervollständigt wird. In jedem Ofen — die Oefen sind sehr einfach construiert — liegt eine Retorte, ihre Torfladung beträgt 80 Pfund. Der zur Gasbereitung in Uetersen verwandte Torf ist leichter gelblich brauner Rasentorf hauptsächlich aus Sphagnum und Erica bestehend. Er wird vor der Vergasung durch abfallende Wärme der Retortenöfen getrocknet und verliert hierbei 16 Proc. Wasser. 80 Pfund dieses Torfes vergaseten in einer Retorte in circa  $1\frac{1}{2}$  Stunden. 1 Centner des Torfes liefert durchschnittlich 585 Cubikfuss gereinigtes Leuchtgas. Als Nebenproduct wird an Theer pro Centner Torf etwa 2,3 Pfund erhalten.

Verschiedene Versuche, welche man in Oesterreich über Torfgasbereitung angestellt hat, lieferten gleichfalls sehr günstige Resultate<sup>3)</sup>. Nach den von Specker in der Holzgasfabrik der Irrenheilanstalt in Wien unternommenen Versuche gab 1 Centner guter getrockneter Torf (er verlor 14 Proc. Wasser) 510 Cubikfuss Leuchtgas. Dasselbe hatte eine Lichtstärke von 17 bis 18 Kerzen für eine Gasflamme von 5 Cubikfuss Gasconsum pro Stunde. — Die Theermenge wurde nicht bestimmt; als Rückstand werden 45 Pfund Torfkohle von guter Beschaffenheit erhalten. Aehnliche noch günstigere Resultate erhielten Schuppler und Gräser.

Reissig's Versuche<sup>4)</sup> lassen gleichfalls nicht an der vortheilhaften Verwendbarkeit des Torfes zur Gasbereitung zweifeln. Zur Vergasung wurde Specktorf (dicht, bastig-faserig, etwas schwer) aus der Umgegend Münchens mit etwa 8 Proc. Wassergehalt verwendet. Aus 1 Centner Torf erhielt man durchschnittlich 436 Cubikfuss Leuchtgas von einer dem Holzgase fast gleichen Leuchtkraft.

Die Analysen von gereinigtem Torfgase aus zwei verschiedenen Torfsorten ergaben:

---

<sup>1)</sup> Pract. Mechanic's Journ. 1855, p. 253; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 50; Polyt. Centralbl. 1855, S. 998. — <sup>2)</sup> Journ. f. Gasbeleuchtung Bd. II, S. 130; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1859, S. 290. — <sup>3)</sup> Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, S. 670. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 126.



	I.	II.
Schwere Kohlenwasserstoffe { Elayl . . 9,52 } { Butylen . 3,64 }	13,16	9,52
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . . . .	33,00	42,65
Wasserstoffgas . . . . .	35,18	27,50
Kohlenoxydgas . . . . .	18,34	20,33
Kohlensäure und Schwefelwasserstoff . . .	0,00	Spuren
Stickstoff . . . . .	0,32	—
	100,00	100,00

die Theermenge, welche als Nebenproduct erhalten wurde, betrug 4 bis 5 Proc., das erhaltene ammoniakalische Wasser 15 bis 20 Proc.

Nach allem diesem lässt sich also das Torfgas von vorzüglicher Qualität und ausserdem sehr rasch herstellen. Gereinigt besitzt es nicht nur die Leuchtkraft des Holzgases, sondern enthält auch von allen aus anderen Materialien dargestellten Leuchtgasen die geringste Quantität Kohlenoxyd.

Die flüssigen Destillationsproducte des Torfes sind der Theer und das Theerwasser.

Vohl<sup>1)</sup> untersuchte das flüssige Destillationsproduct eines leichten Moostorfes aus Zürich; es reagirte stark sauer; 100 Thle. desselben gaben in einem Scheidetrichter getrennt 5,38 Theer und 52 wässrige Flüssigkeit. — Der Theer besass ein specif. Gewicht von 0,896. Es wurden aus ihm nur die verschiedenen neutralen Kohlenwasserstoffgemische gewonnen, welche als Beleuchtungsmaterial technische Verwendung finden, eine Trennung derselben in die einzelnen Verbindungen, aus welchen sie bestanden, unterblieb. — Beim Fractioniren des Theeres ging zuerst eine saure wässrige Flüssigkeit über, welche in der Ruhe eine geringe Menge sehr leichten Oels absetzte, dann folgte schwereres dünnflüssiges und zuletzt erstarrendes paraffinhaltiges Oel. In der Retorte blieb Asphalt. Das dünnflüssige Oel wurde mit starker Kalilauge, concentrirter Schwefelsäure und hierauf noch einmal mit alkalischer Lauge behandelt. Wiederholt destillirt ging zuerst ein wasserhelles nicht unangenehm riechendes Oel von 0,82 specif. Gewicht sogen. Turfol (Torfphotogen) über; der ihm folgende Antheil das sogen. Gas- (oder Schmier-) Oel war hellgelb und dickflüssig, sein specif. Gewicht 0,885. Aus der beim Reinigen des dünnflüssigen Oels erhaltenen alkalischen Lösung wurde ausser Essigsäure eine ziemlich bedeutende Menge Kreosot und Karbolsäure erhalten. — Das bei der Theerdestillation übergangene und in der Kälte erstarrte Oel wurde in Paraffin und Schmieröl zerlegt.

100 Thle. Theer gaben auf diese Weise 14,4 Turfol, 8,7 schweres Oel, 0,43 Paraffin, 42,4 Asphalt-Rückstand, 35,1 Kreosot, Carbolsäure und Verlust.

Die Untersuchung der bei der Torfdestillation erhaltenen wässrigen Flüssigkeit geschah, indem man sie mit Kalkmilch versetzte und destillirte. Die übergegangene Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt wurde wiederholt der Destillation unterworfen und gab hierbei eine nicht unbedeutende Menge Holzgeist. Der Rückstand in der Retorte eingedampft und mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt hinterliess Chlorammonium während die Chlorverbindungen der orga-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 192.

nischen Basen in Lösung übergangen. Die flüchtigen Basen Ammoniak, Aethylamin, Picolin, Lutidin, Anilin wurden auf diese Weise erhalten. — Der Rückstand des Theerwassers, welcher nach dem Abdestilliren der Basen verblieb, vom Kalke abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron versetzt und die Flüssigkeit nach Abscheidung des Niederschlages auf dem Wasserbade eingedampft, setzte Krystalle von essigsaurem Natron ab. Aus der rückständigen Mutterlauge schied Schwefelsäure ein Gemisch von Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure aus, welches man durch Fractioniren in die einzelnen Säuren schied.

Church und Owen <sup>1)</sup> untersuchten das flüssige Destillationsproduct aus irischem Torfe auf organische Basen. Den Torf destillirten sie bei sehr niederer Temperatur. Das rohe Oel, welches die Basen enthielt, wurde wiederholt mit Salzsäure behandelt und durch längeres Kochen der sauren Lösung das Pyrrhol und andere Beimengungen zerstört, dann verdampft und mit überschüssigem Kalk destillirt. Die übergegangenen Basen wiederholt an Salzsäure gebunden, dann durch Kali abgeschieden und Kalihydrat getrocknet, wurden einer 500- bis 600mal wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. In dem flüchtigeren zwischen 95 bis 100°C. übergehenden und  $\frac{9}{10}$  des ganzen Oels betragenden Antheile entdeckten Church und Owen eine neue Basis das Cespitin  $C_{10}H_{13}N$  Siedepunkt 95°C. Die bei 110° bis 120°C. übergehende Portion bestand aus Pyridin  $C_5H_5N$  Siedepunkt 116,5°C. die zwischen 130° bis 145°C. übergehenden aus Picolin  $C_{12}H_7N$  Siedepunkt 135°C.; die zwischen 155° bis 160°C. destillirende aus Lutidin  $C_{14}H_9N$  Siedepunkt 154°C., und die zwischen 175° und 190°C. destillirende Portion aus Collidin  $C_{18}H_{13}N$  Siedepunkt 180°C.

Die Ausbeute des Torfes an flüssigen Destillationsproducten wechselt mit der Verschiedenheit des Torfes. So z. B. erhielt Schmidt <sup>2)</sup> aus russischem Torfe, welcher den verschiedenen Schichten eines und desselben Lagers entnommen war, zwischen 5,0 und 9,7 Proc. Theer und 28 bis 39 Proc. Theerwasser. Andere russische Torfarten gaben ihm 4 bis 6,7 Proc. Theer und 35 bis 39 Proc. Theerwasser. Sullivan und Kane erhielten aus 100 Thln. lufttrockenem Torf desselben Lagers und zwar a. oberster leichter Torf = 32,3 Proc. Theerwasser und 3,6 Proc. Theer, b. schwererer Torf = 38,2 Proc. Theerwasser und 2,8 Proc. Theer, c. schwerster dichter Torf = 21,2 Proc. Theerwasser und 1,5 Proc. Theer <sup>3)</sup>. Bei den Versuchen von Wagenmann, Vohl, Müller u. A. gab der Torf zwischen 4,9 und 9 Proc. Theer und 35 bis 58 Proc. Theerwasser.

Der Torftheer hat ein specif. Gewicht von 0,896 bis 0,965; seine Farbe ist caffeebraun, der Geruch unangenehm; er ist ferner zähe ohne dabei sehr dickflüssig zu sein. Seine Hauptverwendung geschieht zur Gewinnung flüssiger und fester Beleuchtungsstoffe des Torfphoto-

<sup>1)</sup> Philosoph. Magaz. [4.] Bd. XX, S. 110; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 224. — Kopp Jahresber. 1860, S. 358. — <sup>2)</sup> Polyt. Centralbl. 1860, S. 1281 Chem. Centralbl. 1860, S. 805.

<sup>3)</sup> Die angeführten Destillationsproducte aus 100 Theilen Torf gaben bei ihrer weiteren Verarbeitung:

	Ammoniak	Essigsäure	Holzgeist	Paraffin	Oele
a.	0,19	0,80	0,17	0,18	1,48
b.	0,40	0,29	0,20	0,07	1,14
c.	0,18	0,16	0,12	0,15	0,91

gens (Turföl, Solaröl) Gasöles (zur Bereitung von Leuchtgas und zum Schmieren von Maschinen verwendet daher Schmieröl genannt) und des Paraffins. Als Nebenproducte werden hierbei noch Asphalt oder Theerkohls ferner Kreosot und Carbonsäure gewonnen. Ueber die Ausbeute an den genannten Stoffen sind sehr viele Versuche theils im Kleinen theils im Grossen angestellt. Vohl erhielt aus Theer von verschiedenen Torfarten zwischen 11,0 und 34,6 Proc. Photogen von 0,82 specif. Gewicht, zwischen 8,66 bis 36,0 Gasöl von 0,86 specif. Gewicht, 0,424 bis 8,01 Paraffin und 11,54 bis 42,42 Asphalt. Nach Schmidt betrug die Ausbeute 8,0 bis 12,0 Proc. Photogen von 0,832 specif. Gewicht, 23,7 bis 27 Proc. Solaröl von 0,865 specif. Gewicht, 7,2 bis 14 Gasöl, 3,1 bis 4,76 Paraffin, 27,7 bis 23,5 Kreosot und 9,8 bis 15,0 Asphalt. Aehnliche Resultate erhielten Wagenmann u. A. <sup>1)</sup>

Der Verwendung des Torfes zur Gewinnung von festen und flüssigen Beleuchtungsstoffen hatte man früher eine bedeutende Zukunft eröffnet. Allein die Voraussetzungen, unter denen die Fabrication begann, wurden nichts weniger als erfüllt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die anfänglich mangelhaften Einrichtungen der Fabriken, die häufige Verwendung von geringem Rohmaterial, die bis vor Kurzem unvollkommene Reinigung der zu verwerthenden Beleuchtungsstoffe vieles zum schlechten Ausgange solcher Unternehmungen beigetragen haben. Andererseits steht es jedoch auch heute noch fest, dass man bei einer derartigen Torfverwerthung immer sehr vorsichtig sein, und soll das Unternehmen nutzbringend sein, vor Allem billiger und reiche Theerausbeute gebender Torf zur Destillation verwendet werden muss. Ist dieses der Fall und gesellt sich zu dem guten Rohmaterial noch ein rationeller Betrieb, so wird sich zwar das Unternehmen noch immer nicht glänzend wohl aber gut rentiren. So z. B. wirft die Fabrik in Bermuthsfelde bei Aurich nach Dullo einen guten Reingewinn ab, freilich erhält sie auch aus ihrem Torfe 6 bis 8 Proc. Theer, und aus dem Theer 20 Proc. Photogen von 0,83 specif. Gewicht und etwa  $\frac{3}{4}$  Proc. Paraffin <sup>2)</sup>. Baurath Hess <sup>3)</sup> in Zeitz bei Leipzig berichtet über die Fabrik des Anhaltschen Fabrikvereines. Es wird dort Stichtorf destillirt. Man erhält aus 500 Centner lufttrocknem Torf, welche Menge nach der dortigen Einrichtung in 24 Stunden verarbeitet werden kann, 23,26 Centner fast wasserfreien Theer, ferner 1366 Cubikfuss Kohls in Stücken von 2 bis 3 Cubikzoll. Die gewonnenen Kohls reichen vollständig zur Befuerung der beiden Oefen, der Dampfmaschine, der Destillirblasen und der Ammoniakverdampfungspfannen aus. Ferner erhält man aus dem Torfe als Nebenproduct 175 Centner Gaswasser. Dasselbe wird zu schwefelsaurem Ammoniak verarbeitet und giebt  $3\frac{1}{2}$  Proc. also aus der erhaltenen Menge Gaswasser circa 6 Centner schwefelsaures Ammoniak. Der Theer hat durchschnittlich ein specif. Gewicht von 0,86. Die 23,26 Centner Theer, d. h. die Menge welche aus den 500 Centner Torf erhalten wird, geben 238 Pfund Photogen von 0,83 specif. Gewicht, 606 Pfund Solaröl und 417 Pfund rohe Paraffinmasse — das Paraffin wird in der Anstalt

<sup>1)</sup> Die Literatur vergl. bei Artikel Theer Bd. VIII, S. 649 u. Beleuchtung (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 799). — <sup>2)</sup> Dullo a. a. O. S. 69. — Crane in Athy (Irland) erhielt ähnliche Ausbeute. 1 Tonne (20 Centner) lufttrockener Torf gab 28 Pfund Solaröl und 1 Pfund Paraffin. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 380.



selbst nicht geschieden, sondern an die Paraffinfabriken verkauft —; ferner erhält man 81 Pfund rohes Kreosot und 349 Pfund Asphalt. Hess schliesst nach genauer Rechnungsstellung, dass trotz der geringen Theerausbeute von 4,65 Proc. die Verwendung des Torfes zu oben angeführtem Zwecke noch immer eine lucrative sei.

Ueber die Theerdestillation im Grossen muss auf Artikel Theer (S. 649) verwiesen werden; ferner über die Darstellung und Reinigung der aus ihm zu gewinnenden Beleuchtungsstoffe auf Artikel Beleuchtung 2. Auflage Bd. II, 1, S. 800. Bei beiden Artikeln ist auch die einschlägige Literatur ausführlich angegeben.

Die Bedeutung der Kraft, welche die so ausgedehnten Torflager in ihrem Torfe repräsentiren, wird immer mehr anerkannt, und man hat in den letzten Jahren behufs ihrer vollkommeneren Ausnutzung die nützlichsten Anstrengungen gemacht. Einmal hat man an die Stelle des früheren Raubbaues eine geregelte Torfwirthschaft zu setzen gesucht. Durch zweckmässige die ganze Moorfläche umfassende Entwässerungsanlagen, durch planmässiges Abbauen des Torfes und Einhalten der hierzu geeigneten Zeit, durch Cultivirung der abgebauten Stellen, oder wo sich die Bedingungen des Gedeihens der Torfbildungspflanzen erhielten durch Wiedererzeugung des Torfes suchte man nicht allein den Torf ohne Verluste auszubeuten, sondern auch die ausgestochenen Moorflächen in gehöriger Weise wieder zu benutzen. Neben einer geregelten Torfwirthschaft hat man aber auch fürs Andere auf die geeignete Gewinnungsweise <sup>1)</sup> des Torfes selbst die grösste Aufmerksamkeit gerichtet. Man suchte durch eine solche dem Torfe nicht allein Transportfähigkeit zu verleihen und ihm damit gleichzeitig ein grösseres Absatzgebiet zu erwerben, sondern auch entsprechend seiner späteren Verwendung die geeignete Beschaffenheit zu ertheilen. In dieser Beziehung wurden neben einer grossen Anzahl von Vorschlägen Verfahrensarten bekannt, welche im Grossen ausgeführt die bezeichnete Aufgabe praktisch zu lösen suchten und theilweise lösten. Dem Torfe wurde aber hierdurch die Zukunft eines allgemein verwendbaren Brennmaterials selbst für die Fälle eröffnet, wo man früher glaubte nur Holz oder Steinkohlen brauchen zu können.

Die gewöhnliche Art der Torfgewinnung ist die des Stechens und

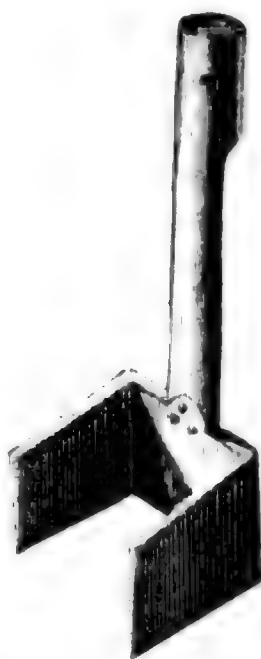
<sup>1)</sup> Gewinnung u. Benutzung des Torfes im Königreich Bayern, München 1839. — Bromeis, die neuesten Methoden der Aufbereitung u. Verdichtung des Torfes. Berlin 1859. — Vogel, der Torf, seine Natur u. Bedeutung, Braunschweig 1859. — Dullo, Torfverwerthungen in Europa, Berlin 1861. — Schenk zu Schweinsberg, rationelle Torfverwerthung, Braunschweig bei Vieweg 1862. — Rühlmann, Henneb. Journ. f. Landw. n. Folg. Bd. I, S. 42, 83 u. 459; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 69; Bd. CXLVI, S. 265; Bd. CXLVIII, S. 141; Bd. CLIII, S. 239. Bd. CLIV, S. 343. — Kingsford, Génie industr. 1857, p. 26; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 81. — Bauschinger, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 466. — Mangon, Bullet. soc. d'encourag. 1857, p. 513; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 252. — Siemens, Hohenh. Wochenbl. 1857, S. 281; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 270. — Hamm, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 265. — Tunner, ebendas. Bd. CXLVIII, S. 148. — Crane, ebendas. Bd. CLII, S. 238. — Exter, bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1854, S. 257; 1855 S. 141; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 234; Bd. CXXXIX, S. 349. — Vogel, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 272; Bd. CLVI, S. 312; Bd. CLVII, S. 224. — Schröder, ebendas. Bd. CLVI, S. 128; Bd. CLVII, S. 39 u. 322. — Leo, ebendas. Bd. CLIII, S. 68; Bd. CLVIII, S. 379; Bd. CLIX, S. 97; Bd. CLXIII, S. 92. — Gaultier de Claubry, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 438. —

**Baggerns.** Der Torf wird entweder aus dem Moore als zusammenhängende und gleichzeitig geformte Masse (Stichtorf) oder als zarter Schlamm erhalten, welcher nach der theilweisen Entfernung des Wassers bearbeitet und geformt wird (Formtorf, Baggertorf).

Ehe mit dem Torfstechen begonnen werden kann, muss das Moor entwässert und eröffnet werden; es muss ferner die geeignete Jahreszeit eingetreten sein. Die Entwässerung darf nicht bis zur Trockenlegung des Moores getrieben werden; nur das von der Torfsubstanz selbst nicht zurückgehaltene Wasser muss rasch abziehen können. Die Eröffnung des Torflagers geschieht, indem man die Rasendecke, sowie die mehrzöllige Schicht des durch Frost und Austrocknen veränderten und pulverförmig gewordenen Torfes (Abraumerde, Bunkerde) entfernt. Was endlich die Jahreszeit anbelangt in der der Torf gestochen werden kann, so ist es die der frostfreien Nächte. Es darf beim Torfstechen nicht mehr frieren, da der Torf durch die Kälte wie erwähnt eine Strukturveränderung erleidet; er zieht sich nicht mehr zusammen, bleibt locker und leicht, und zeigt sehr wenig Zusammenhang. Man beginnt daher gewöhnlich mit dem Torfstechen nach dem Haferbaue und endigt dasselbe schon Mitte August, damit der Torf noch vor Eintreten der Herbstfröste eingebracht werden kann.

Der Torf wird, nachdem der Plan der Förderung festgestellt, entweder senkrecht oder wagrecht ausgestochen. Beim senkrechten Stiche wird durch das Stecheisen (Fig. 87) unmittelbar die Torfziegel

Fig. 87.



(der Soden, Torfkäs) durch einen von oben nach unten geführten Stich gebildet, indem nämlich die obere und vordere Seite des Prismas schon frei sind, die hintere und die beiden Seiten durch das Stecheisen selbst gebildet werden und die untere durch das Abreißen der Ziegel vom Grunde entsteht. Beim horizontalen Stiche werden die Soden parallel mit der Oberfläche des Torffeldes abgestochen. Ein obenstehender Arbeiter sticht mit einem schneidenden Spaten entsprechend der Dicke, Breite und Länge des Sodens senkrecht ein, während ein zweiter untenstehender Arbeiter mit einem Spaten, welcher der Grösse des senkrecht vorgestochenen Torfsodens gleichkommt, diesen durch horizontales Einstechen auslöst. Schröder<sup>1)</sup> hat die Methode des Torfstechens in Ostfriesland beschrieben und auf ihre hohe praktische Ausbildung

hingewiesen. Die verschiedenen Verrichtungen der Arbeiter greifen so in einander und sind so gut abgetheilt, dass die Arbeitskraft eines jeden vollkommen ausgenutzt wird. Nur diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass trotz der höheren Arbeitslöhne daselbst der Preis des Stichtorfes niedriger ist als in vielen anderen Ländern, wo die Arbeitslöhne bedeutend geringer sind.

Der Torf wird in Streifen von 100 bis 1000 Schritt Länge und 10 Fuss Breite und zwar nach dieser Breite ausgehoben. Je nach der Tiefe des Lagers wird der Torf entweder auf einmal oder in mehreren Schichten gefördert. Gewöhnlich sticht man jährlich nur einen einzigen

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 128.

Torfstreifen von der angeführten Grösse aus. Neben der entstandenen Grube wird dann im nächsten Jahr ein neuer Streifen von derselben Länge und Breite in Angriff genommen. Die oberste 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Fuss mächtige Rasen- etc. Schicht des Streifens ist gewöhnlich im vorhergehenden Jahre schon abgehoben (abgepunkt). Das im Frühjahr folgende Ausstechen des Streifens vertheilt sich dann unter fünf Arbeiter in nachstehender Weise. Der „Bunker“ entfernt mit einem Spaten die oberste durch die Einwirkung der atmosphärischen Einflüsse namentlich des Frostes verwitterte Schicht des auszubeutenden Streifens und zwar in einer Dicke von etwa 2 Zoll. Die beiden „Gräber“ besorgen das Ausstechen. Der eine steht oben und theilt mittelst eines langstieligen schweren Eisens durch senkrechtes Stechen die Torfsoden der Länge (17 Zoll) und Breite (5 Zoll) nach, worauf der andere unten stehende Gräber dieselben mit Hülfe eines leichten hölzernen Spaten, welcher nur an der Spitze mit Eisen beschlagen ist, in einer Dicke von  $5\frac{1}{2}$  Zoll horizontal auslöst und auf ein kleines Brett am Rande der Grube wirft<sup>1)</sup>. Von dort nimmt der „Karrensetzer“ die Soden und bringt sie in zwei Reihen je zu 6 Soden auf seinen Schiebkarren. Der „Karrenschieber“ endlich entfernt die Karren und ordnet unter anfänglicher Mitwirkung des Bunkers die Soden in rechtwinklig gegen die Richtung der Grube gestellten und 10 Fuss von derselben entfernten Schlägen an. Die Schläge bestehen aus Reihen, welche eine Breite von 16 Torfsoden und eine Länge von 50 Fuss haben. Dadurch dass die Schläge 10 Fuss von dem auszustechenden Streifen entfernt sind, wird es dem Bunker möglich, den für das nächste Jahr bestimmten Streifen — in dem Maasse als die Ausbeute des vorhergehenden fortschreitet — von der Rasendecke und der leichteren Torfschicht zu befreien und beide in die entstandene Grube zu werfen. Diese letztere Arbeit bildet eine Hauptbeschäftigung des Bunkers.\* Ist die auszugrabende Torfschicht des Moores nur 4 bis 5 Fuss mächtig, so genügen die fünf Arbeiter; soll jedoch das Moor bei grösserer Mächtigkeit gleichzeitig noch um weitere 4 Fuss ausgestochen werden, so wird ein sechster Arbeiter der „Hanker“ hinzugezogen. Er tritt entweder als zweiter Karrenschieber ein, oder als Vermittler zwischen Gräber und Karrensetzer. Die Arbeit führen die sechs Arbeiter nun in folgender Weise aus. Zuerst werden 4 Fuss des Torfstreifens abgestochen, da aber Trockenraum für die Soden der weiter abzustechenden 4 Fuss zu erübrigen ist, so muss ein Raum von 16 Soden Breite und 50 Fuss Länge ausgespart und die zuerst erhaltenen Soden entsprechend weiter transportirt werden. Hierzu hat natürlich der erste Karrenschieber keine Zeit und der Hanker hat daher die weitere Beförderung zu übernehmen. Sind die ersten 4 Fuss Torf ausgestochen, so nimmt<sup>1)</sup> — da der erste Karrensetzer nun mit seiner Arbeit wieder allein fertig wird und der Gräber den gestochenen Torf aus der jetzt bedeutenderen Tiefe ohne Mithülfe nicht rasch genug bringen kann — der Hanker mit einer breiten Schaufel die vom Gräber zugeworfenen Soden auf und befördert sie an den Karrensetzer. — Sind die Torfsoden in den Schlägen etwas abgetrocknet, so stellt man sie mauerförmig in Reihen in sogen. „Ringe“ auf und

<sup>1)</sup> Die Grösse jedes Soden beträgt  $\frac{1}{4}$  Cubikfuss u. ihr frisches Gewicht  $12\frac{1}{2}$  bis 13 Pfund. Von tüchtigen Arbeitern werden in der Minute etwa 25 Soden =  $6\frac{1}{2}$  Cubikfuss gefördert.



lässt sie stehen bis zur ungefähren halben Austrocknung. Sie werden dann entweder in Trockenmagazine gebracht, oder wie es gewöhnlich gebräuchlich ist auf dem Moore selbst in grosse Haufen zusammengestellt, um daselbst je nach den Witterungsverhältnissen mehr oder weniger vollkommen auszutrocknen.

Kommt der Torf in Form eines Schlammes vor und ist es nicht möglich das Torfmoor zu entwässern, so gewinnt man ihn durch Baggern. Diese Methode der Torfförderung ist allgemein in Holland gebräuchlich. Die obere Schicht der Moore daselbst enthält gewöhnlich einen leichten schwammigen Torf, welcher zusammenhängend ist und in grossen Soden ausgestochen wird. Beginnt der Schlammtorf so wird derselbe mit Schaufeln oder gewöhnlich mit dem Baggernetze, einem 18 Zoll langen und an einem Eisenringe befestigten Netze, ausgehoben. Den an der Luft etwas abgetrockneten Schlamm verwandelt man dann durch gehöriges Bearbeiten und Treten mit den Füßen — zu diesem Zwecke hat der Arbeiter sich Brettchen an die Fusssohlen befestigt — in eine consistente und nur mehr schwache Eindrücke annehmende Masse. Durch Schlägel wird die Torfmasse in eine 4 bis 6 Zoll dicke Schicht ausgebreitet, worauf sie dann der Torfsticker oder Riemer in Soden zerschneidet.

Das Trocknen des Torfes geschieht entweder durch gewöhnliche Lufttrocknung oder durch Darren. Der auf dem Wege des Stechens und Baggers gewonnene und zum grössten Theile in den Haushaltungen verwendete Torf wird bis jetzt immer nur auf ersterem Wege getrocknet. Die Lufttrocknung geschieht hierbei theils in eigenen gedeckten Trockenräumen bloss durch die durchströmende Luft, theils wird sie im Freien durch Luft und Sonne gleichzeitig bewirkt. Letzteres ist der gewöhnliche Fall.

Es ist einzusehen, dass eine gut geleitete gehörige Austrocknung des Torfes von grosser Wichtigkeit sein muss. Abgesehen von dem hierdurch bewirkten geringeren Wassergehalt und höheren Heizeffect sowie den verminderten Transportkosten schwindet auch der Torf sehr gleichmässig. Wie bekannt zieht sich nämlich der Torf beim Trocknen bis zu einem Sechstel seines Volumens und darüber zusammen. Dieses findet aber nur statt bei einer möglichst gleichförmigen Temperatur. Ist der Wechsel der letzteren in kleinen Zwischenräumen zu gross, ist besonders der Torf der directen Einwirkung der Sonne ausgesetzt, so verhärtet rasch die äussere Oberfläche, während der innere Theil des Sodens noch nass ist; es entstehen dann beim weiteren Austrocknen Risse und Sprünge und der Torf zerbröckelt sehr leicht<sup>1)</sup>. Die Lufttrocknung in gedeckten Räumen wird daher derjenigen im Freien immer vorzuziehen sein. Gleichmässiges Austrocknen und Schwinden des Torfes, Vorbeugung einer Auslaugung durch starken Regen, sowie Verhinderung der nachtheiligen directen Sonnenwirkung auf ihn sind die grossen Vortheile des Trocknens in gedeckten Räumen. Wenn nun trotz der augenscheinlichen Vortheile diese Trocknungsweise

<sup>1)</sup> Vogel (der Torf etc. S. 50) führt als Beleg für die Schädlichkeit der directen Sonnenwirkung auf Torf an, dass in dem heissen und trockenen Jahre 1857 auf den Mooren von Günzburg (Bayern), welche sonst einen ausgezeichneten Torf liefern, ein sich so leicht zerbröckelnder Torf gewonnen wurde, dass der werthlose Abfall ein ausserordentlicher gewesen sei.

nur beim Maschinentorf und nur in Ausnahmefällen auch bei dem auf gewöhnliche Weise gewonnenen Stich- oder Baggertorf eingeführt ist, so liegt die Ursache im Kostenpunkt. Die Ausgaben für die Herstellung und Unterhaltung der bedeckten Trockenräume, für den Transport des Torfes zum Trockenhaus, für sein Aufstellen etc. sind zu bedeutend und haben daher bis jetzt das Trocknen im Freien nicht verdrängen können.

Der lufttrockene Torf enthält gewöhnlich  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  und darüber seines Gewichtes Wasser. Steht nun auch dieser Wassergehalt seiner Verwendbarkeit als Feuerungsmaterial in Haushaltungen nicht im Wege, so zeigt er sich doch in jenen Fällen sehr hinderlich, wo der Torf eine intensive Hitze hervorbringen soll. Um den Torf zu solchen Verwendungen geeignet zu machen, muss er gedarrt d. h. in eigenen Trockenhäusern durch künstliche Wärme von dem überschüssigen Wasser befreit werden.

Der zu trocknende Torf, fast immer Kunstoff welcher entweder im Freien oder gewöhnlich in gedeckten Trockenstadeln oder auch durch nasses Pressen den grössten Theil seines Wassergehaltes verloren hat, wird in das Trockenhaus gebracht und die künstliche Trocknung hier so weit getrieben bis er noch einen Wassergehalt von 10 bis 12 Proc. zeigt. Nur der Torf, welcher als Feuerungsmaterial bei metallurgischen Schmelzprocessen dienen soll, wird weiter ausgetrocknet, muss dann aber auch selbstverständlich möglichst rasch verbraucht werden, weil er beim Aufbewahren Wasser sehr schnell wieder anzieht.

Die zum Trocknen des Torfes verwendete Wärme fällt theils von anderen Feuerungen ab z. B. von Dampfkesseln, Puddelöfen etc., theils wird sie in eigenen Feuerungsanlagen des Trockenhauses direct erzeugt. Die entwickelte Wärme selbst wirkt entweder dadurch, dass die heissen Verbrennungsgase unmittelbar mit dem Torfe in Berührung kommen und an ihn ihre Wärme abgeben, oder indem die strahlende Wärme der Verbrennungsgase benutzt wird, oder endlich dass man gehörig erhitzte Luft auf eine zweckmässige Weise ins Haus treten lässt und durch sie die Trocknung des Torfes bewirkt.

Die Trockenhäuser mit directer Gasfeuerung<sup>1)</sup> sind gewöhnlich länglich viereckige oben zugewölbte gemauerte Räume. Ein Rost von Holz wie zu Lippitzbach in Kärnthen, oder ein solcher von Ziegeln wie zu Neustadt a. R., theilen den Raum des Hauses in zwei ungleiche Hälften Fig. 88. Der obere Raum *A* dient zur Aufnahme des zu trocknenden Torfes; *B* hingegen zur Mischung Abkühlung und Vertheilung der im Feuerraum *C* erzeugten Verbrennungsgase. Dieselben dringen durch *bbb* in den Trockenraum, beladen sich bei ihrem Aufsteigen durch den lose geschichteten Torf mit Wasserdämpfen, und sinken an dem Gewölbe *G* angekommen — hier befindet sich auch die Einladeöffnung *e* — wieder herab, um dann bei *e* in die Esse *D* einzutreten und durch diese zu entweichen. Durch die Klappe *d* wird der Zug der Esse regulirt.

Diese Trocknungsmethode erheischt einen ziemlich bedeutenden Aufwand von Brennmaterial. Einmal geht die Circulation in der durch

<sup>1)</sup> Schenk zu Schweinsberg, rationelle Torfverwerthung, Braunschweig 1862, S. 9.





fünf Wagen, welche in der vorderen Hälfte *D* des Hauses stehen, werden nach 12 Stunden herausgezogen; die fünf hinteren Wagen, deren Torf schon eine theilweise Trocknung erfuhr, kommen hierauf aus *C* nach *D* und fünf neue Wagen mit ungetrocknetem Torf beladen wieder in *C*. Der Ofen bleibt dann wie anfänglich 12 Stunden geschlossen, worauf die eben beschriebene Operation sich wiederholt.



Fig. 91.

Die Leistungsfähigkeit dieses Trockenhauses ist keine bedeutende; bei einem Aufwande von 11 bis 12 Procent des zu trocknenden Torfes an Brennmaterial ist

der Wasserverlust doch nur 4 bis höchstens 5 Proc. Die Ursache liegt in der

Wärmecirculation und der dichten Aufeinanderlagerung des Torfes in den Wagen. Die äusserste Lage desselben trocknet nämlich sehr rasch ab, während die innere nur unvollkommen und schwierig, selbst bei verstärktem Feuer ihr Wasser verliert. Auch hier ist

Gefahr vorhanden, dass sich der den Heizröhren zunächstliegende Torf entzünden kann.

Weber<sup>1)</sup> hat in Haspelmoor und neuerdings mit einigen Abänderungen auch in Staltach (Bayern) Torfstrochnungshäuser construiert, welche sehr günstige Resultate ergaben. Als Trocknungsmittel wen-

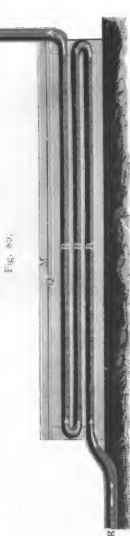


Fig. 92.

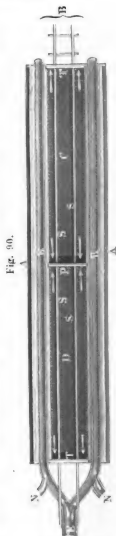


Fig. 93.

<sup>1)</sup> Vogel, der Torf etc. S. 64; ferner Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 272. — Dullo a. a. O. S. 9.

det er einen stark erwärmten Luftstrom an und dieser — durch die im Hause herrschende gute Circulation — entweicht förmlich mit Feuchtigkeit gesättigt aus dem Trockenraume und bewirkt eine rasche und vollkommene Austrocknung des Torfes. — Wir geben hier eine Beschreibung des Trockenhauses in Staltach.

Das Haus ist 120 Fuss lang, 22 Fuss breit und 20 Fuss hoch; seine Wände sind massiv und im Inneren haben sie wegen der an ihnen herabsinkenden feuchten Luft Cementverputz. Zwei eiserne Thüren schliessen die Ein- und Ausfuhröffnung des Hauses. Auf einem Schienenwege, welcher durch die Mitte des Hauses geht, wird der Torf eingefahren und rechts und links auf die gleichfalls 20 Fuss hohen Trockengestelle aufgeschichtet. Nach dem Vollsetzen der letzteren und Schliessen der eisernen Thüren beginnt die Feuerung. Je zwei Feuerungsanlagen befinden sich an den schmalen Seiten des Hauses; jede derselben steht mit einem durch die ganze Hauslänge ziehenden Canal in Verbindung. Die ersten 60 Fuss desselben sind — da sie durch die Nähe der Feuerung bedeutend erhitzt werden — aus feuerfesten Steinen gemauert; die zweite Hälfte des Canals jedoch aus Eisenblechröhren gebildet. Jeder der Heizcanäle ist ferner noch mit einem gemauerten Mantel umgeben und in dem Raume zwischen ihm und dem Heizcanale befindet sich Luft, welche von Aussen durch eine nahe bei der Feuerung angebrachte Oeffnung fortwährend einströmt. Die Luft erhitzt sich hier stark und tritt dann durch in den Mantel angebrachte Oeffnungen in das Trockenhaus, sättigt sich auf dem Wege nach dessen Decke mit Feuchtigkeit und sinkt an den Wandungen wieder herab, um zuletzt durch eine ziemlich grosse Anzahl von Zinkkaminen — sie überragen das Haus etwas — unten wieder zu entweichen. Das Gebäude soll etwa 300000 Stück Torfsoden fassen, die bei einer im Innern herrschenden Temperatur von  $45^{\circ}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ . in 8 bis 12 Tagen vollkommen austrockneten. Das Feuerungsmaterial besteht fast nur aus Abfällen von Torf und Holz.

Die Wirkung des Weber'schen Trockensystemes auf die bearbeiteten Torfsoden ist nach Vogel sehr merkwürdig. Selbst schon ziemlich lufttrocken eingebracht werden sie im Trockenhause wieder weich und schwellen so lange an bis die Torfmasse durch und durch die Temperatur des Trockenraumes angenommen hat. Erst dann fängt der Torfsoden wieder zu sinken an, nimmt unter Verlust seines Wassers rasch an Volumen ab und ist nach der vollkommenen Austrocknung gleichsam hornartig geworden.

Es wurde schon früher erwähnt, dass man in neuerer Zeit beachtungswerthe Anfänge gemacht habe, um neben rationeller Ausbeutung der Torfmoore dem Torfe selbst eine höhere Leistungsfähigkeit als Brennmaterial und eine grössere Transportfähigkeit zu verleihen. Durch geeignete mechanische Hilfsmittel suchte man an die Stelle des auf gewöhnliche Weise erhaltenen leicht zerbröckelnden und für viele Verwendungen unbrauchbaren Torfes Präparate zu setzen, die neben gehöriger Festigkeit und geringem Wassergehalte in einem Volumen gleichsam ein mehrfaches Volumen guten gewöhnlichen Stichtorfes concentrirt enthalten sollten. Die Darstellung von solchen Torfpräparaten — sie besitzen ein specif. Gewicht von 0,9 bis 1,8 — ist denn auch gelungen, und sie haben sich als vorzügliches Brennmaterial nicht allein

für häusliche Zwecke sondern auch für Dampfkesselfeuerung, Locomotivheizung, pyrotechnische Gewerbe u. s. f. bewährt. Wenn sie trotzdem bis jetzt noch nicht allgemein verwendet werden, wenn sie besonders den gewöhnlich bereiteten Torf — ungeachtet ihrer grösseren Bequemlichkeit und Reinlichkeit in der Anwendung — in den Haushaltungen nicht verdrängen konnten, so liegt der Grund in den zur Zeit noch zu hohen Darstellungskosten. Es dürfte jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass bei der raschen Fortentwicklung dieser kaum ein Jahrzehnt alten Torfindustrie sich auch die Darstellungskosten des sogen. verdichteten Torfes bald erniedrigen werden, und derselbe dann in einer für die Consumenten sehr vortheilhaften Weise auf die täglich sich steigenden Holz- und Steinkohlenpreise wirken muss.

Die Darstellung des verdichteten Torfes setzt eine eingreifende Zerkleinerung des auf dem Moore genommenen Torfes voraus; derselbe muss vor seiner Formung durch Zerreißen, Zerschneiden, Sieben und Schlämmen u. s. w. in eine gleichförmige feinvertheilte gewissermaassen structurlose Masse übergeführt sein. Nur in diesem Zustande hat der rohe Torf seine der gehörigen Verdichtung entgegenstehende Elasticität verloren, trocknet leicht und vollständig aus, und die feinen Torftheilchen, aus welchen die bearbeitete Masse besteht, ordnen sich bei der Formung auf das Innigste zusammen und schwinden bei etwaigem Trocknen sehr regelmässig.

Die Ueberführung der verarbeiteten Torfmasse in verdichteten Torf geschieht im Wesentlichen nach zwei Hauptmethoden. Nach der einen Methode wird die Masse ohne Anwendung von Maschinen verdichtet; die Formung geschieht hier auf gewöhnliche Weise und der Torf schwindet und concentrirt sich in dem Maasse als er austrocknet. Nach der anderen Methode wird die Verdichtung durch Pressen und Walzen bewirkt.

Bei Challeton's Verfahren, welches in Montanger in der Nähe von Paris zur Anwendung kommt, lässt man den gehörig bearbeiteten rohen Torf durch Contraction sich verdichten. In dem Moore daselbst findet sich der Torf in Lagern von 10 bis 12 Fuss Mächtigkeit, steht jedoch mit Ausnahme von 1 bis 2 Fuss unter Wasser. Man gewinnt ihn in ziegelähnlichen Streifen und er gelangt auf Canälen, welche durch sein Ausstechen entstanden, oder auf Schienengeleise zur Fabrik. Daselbst hebt ein Paternosterwerk den rohen Torf in die in den oberen Etagen der Fabrik stehenden Verkleinerungsmaschinen. Dieselben bestehen aus einem System von sich rasch bewegendem etwa 4 Fuss langen und mit 4 zölligen Messern besetzten Walzen, sowie aus zwei caffee-mühlartig gestellten und mit Stacheln versehenen Cylindern, von denen sich der innere gleichfalls mit grosser Geschwindigkeit bewegt. Zwischen den Walzen und Cylindern ist ein Sieb mit Bürstenapparat angebracht. Auf dieses fällt die von den Walzen zerkleinerte Torfmasse und wird unter Mitwirkung von einströmendem Wasser durch den Bürstenapparat in die mit Stacheln besetzten Cylinder geworfen, um dort noch vollkommen zertheilt zu werden. Der Torfschlamm gelangt dann in Schlammständer, woselbst er langsam aufgerührt und mit der gehörigen Menge Wasser in Berührung gesetzt seine schweren mineralischen Verunreinigungen auf den Boden der Ständer absetzt. Durch ein zweites Paternosterwerk wird der geschlammte Torf in höher



gelegene Rinnen gehoben und durch Leinwandschläuche etc. in die Sickerbassins geführt. Letztere sind Gruben von etwa 40 Quadratfuss Fläche und 1 Fuss Tiefe; ihr Boden ist mit Schilf und Rohr bedeckt, durch welches das Wasser des Torfbreies hindurchsickert und in den Untergrund abzieht. Solche Sickerbassins hat die Fabrik in Montanger etwa 800. Den Torf lässt man in den Bassins — die bei schlechtem Wetter bedeckt werden — bis er die gehörige Menge Wasser verloren und die geeignete Consistenz erlangt hat. Durch Aufdrücken eines gitterförmigen Rahmens wird dann die Torfmasse in (500) Torfsoden getheilt, welche durch Liegen an der Luft völlig ausgetrocknet werden. — Nach Bromeis füllt man zu Montanger mit Hülfe einer Dampfmaschine von 8 Pferdekraften täglich 70 Bassins; der hierzu nothwendige Torfbrei reicht zur Formung von 35000 Soden aus. Die Bassins können alle 10 bis 12 Tage entleert und von Neuem gebraucht werden. Die nach Challeton's Verfahren erhaltenen Torfsoden haben ein specif. Gewicht von 1,2, nach einzelnen Angaben sogar ein solches von 1,8; sie sind ferner äusserst cohärent und verbrennen mit intensiver Hitze.

Aehnliche Anstalten wie die in Montanger sind von Roy zu St. Jean am Bielersee und von Hebert bei Rheims errichtet.

Ein zweite sehr vortreffliche Methode der Torfdichtung ist die von Weber; sie ist auf dem Torfwerk Staltach bei München zur Ausführung gekommen. Die im Moore gestochenen Torfmassen gelangen in Wagen, welche auf Schienen laufen, zum Zerkleinerungswerke und werden daselbst angekommen mittelst eines aus Brettchen bestehenden und auf zwei hölzernen Walzen laufenden endlosen Bandes in die Höhe gehoben und der Maschine übergeben. Diese Maschine, welche den Torf in eine structurlose Masse zu verwandeln hat, ist ein stehender unten verjüngter Cylinder, welcher in seinem Innern mit vier Reihen sichelförmiger Messer besetzt ist. Durch die Mitte des Cylinders geht eine durch Dampfkraft bewegte eiserne Welle, welche gleichfalls sichelförmige Messer trägt, die aber bei ihrer Bewegung denjenigen des Cylinders entgegenschneiden. Der Cylinder ist von Eisen; seine Höhe beträgt  $3\frac{1}{2}$  Fuss, sein oberer Durchmesser 2 Fuss und sein unterer  $1\frac{1}{2}$  Fuss. Der bearbeitete Torf kommt als ziemlich steife Masse aus einer am Cylinder befindlichen Oeffnung von 16 Quadratzoll Grösse und fällt in darunter befindliche sie auf den Formplatz führende Wagen.

Die Formung der verarbeiteten Torfmasse geschieht auf zwei verschiedene Arten. Einmal formt man sie in den Trockenstadeln durch Model von 17 Zoll Länge,  $7\frac{1}{4}$  Zoll Breite und  $5\frac{1}{2}$  Zoll Höhe und setzt die Soden direct in die Trockengestelle ein. Die andere Formungsmethode ist die des Stechens. Die Torfmasse wird in grossen Gruben, welche drainirt sind, eingesumpft und nach Erlangung der gehörigen Consistenz ausgestochen. Auch bewahrt man in diesen Gruben vorrätliche Torfmasse gut bedeckt den Winter über auf.

Die Trocknung der geformten und gestochenen Soden geschieht zuerst in den Trockenstadeln; sie bleiben daselbst so lange bis sie ohne Beschädigung auf einander gesetzt werden können. Bei guter Witterung sind hierzu 8 bis 14 Tage, bei schlechter hingegen bis zu 4 Wochen erforderlich. Die von den Gestellen abgenommenen Soden bringt man entweder sogleich zur künstlichen Trocknung in das im Vorhergehen-

den erwähnte Haus, oder man schichtet sie in grosse Haufen und überlässt sie weiter der Lufttrocknung; später erfolgt natürlich auch ihre vollkommener Austrocknung noch durch künstliche Wärme.

Der getrocknete Staltacher Torf ist nach Vogel von ausserordentlicher Härte und Consistenz und es ist unmöglich ihn ohne Anwendung grosser Gewalt zu zerbrechen. Auf seinen Schnittflächen zeigt er sich stark glänzend und sein Wassergehalt beträgt 10 bis 12 Proc. Weiter als zu diesem Wassergehalte wird die Austrocknung nicht getrieben, da sie nicht allein sehr kostspielig, sondern auch nutzlos wäre, indem der Torf beim Liegen an der Luft Wasser rasch wieder bis zu obigem Betrage absorbiren würde<sup>1)</sup>. Beim Verbrennen giebt der Staltacher Torf eine reichliche und lange dauernde schöne Flamme, sowie eine intensive Glühhitze. Auf einen Cubikfuss gehen 13 Soden; jeder Soden wiegt 2 Pfund.

Versmann<sup>2)</sup> in London hat in neuerer Zeit sich ein Verfahren patentiren lassen, welches ähnlich wie das in Staltach angewandte den Torf mit Umgehung der Pressen verdichtet. Der aus dem Moore gewonnene Torf wird vorerst um 20 Proc. seines Wassergehaltes ärmer gemacht, indem man ihn entweder in eine einfache Presse bringt oder mittelst eines endlosen Bandes mehrere Male durch einen erwärmten Raum gehen lässt. Dann erst gelangt der rohe Torf in die Zerkleinerungsmaschine; diese ist eine Art durchlöcherter Trichter in dem sich ein Schraubenmesserkegel dicht bewegt, wodurch die Torfmasse völlig zerkleinert und mit grosser Geschwindigkeit durch die Trichterlöcher nach Aussen getrieben wird. Die so bearbeitete Torfmasse gelangt in die Formmaschine, die geformten Stücke von da auf kleinen Wagen — welche aus mehreren übereinandergesetzten Rahmen bestehen — in die langen niedrigen massiven Trockenhäuser. Hier werden die Torfstücke zuerst bis zu ihrer völligen Durchwärmung einer feuchten Wärme ausgesetzt und dann durch trockene Wärme von ihrem Wasser befreit. Durch das Trockenverfahren Versmann's, welches eine Combination von Dampfrohrensyste men mit blasenden Ventilatoren ist, sollen die Torfstücke innerhalb 42 bis 48 Stunden ihren Wassergehalt bis auf 10 Proc. verlieren und ausserordentlich dicht und fest werden.

Die Herstellung verdichteten Torfes durch Pressen<sup>3)</sup> wurde von Exter zu Haspelmoor bei Augsburg erfolgreich ausgeführt. Das getrocknete und mit einer gewissen Temperatur (50° bis 60° C.) in die Presse gelangende Torfpulver wird hier durch angemessenen Druck zu sehr dichten Soden zusammengepresst. Der in Haspelmoor gewonnene Presstorf findet ausschliesslich beim Eisenbahnbetriebe zum Heizen der Locomotiven seine Verwendung. Der Wassergehalt derselben beträgt etwa 10 Proc. und das specif. Gewicht 1,14 nach anderen Angaben bis zu 1,52. Ein Soden wiegt  $\frac{3}{4}$  Pfund und ist 7 Zoll lang 3 Zoll breit und  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll dick. Drei Pressen liefern jährlich 180000 Centner.

<sup>1)</sup> Durch das Bearbeiten und Trocknen des Torfes wird seine Hygroscopicität sehr vermindert. Während der auf gewöhnliche Weise gewonnene Torf immer 20 bis 25 Proc. hygroc. Wasser enthält, steigt der Wassergehalt des verdichteten Torfes selbst beim Liegen in feuchter Luft nicht höher als bis zu 16 bis 18 Proc. —

<sup>2)</sup> Versmann, Herstellung von condensirtem Torfe, Hannover 1862.

<sup>3)</sup> Schenk zu Schweinsberg a. a. O. S. 49.

Die Darstellung des verdichteten Torfes in Haspelmoor beginnt mit der Gewinnung und Lufttrockenmachung des rohen Torfes. Derselbe wird nach Eröffnung und Entwässerung des Moores durch oberflächliches etwa  $\frac{1}{2}$  zölliges Pflügen, durch zerkleinerndes Eggen und zeitweiliges Wenden (nach Art des Heumachens) gewonnen. Ist auf diese Weise das Torfklein lufttrocken geworden, so wird es mit einem Schneepflug zusammengeschaufelt, durch einen Sammler auf Wagen gebracht und vom Moore in die Aufbewahrungsmagazine geführt. — Das Torfklein trocknet durch diese Behandlung sehr schnell, und selbst in einem schlechten Sommer kann so viel in die Magazine eingebracht werden, um den Winter über die Pressen vollkommen zu beschäftigen.

Zur Verdichtung und Formung kommt der lufttrockene rohe Torf in eine Zerkleinerungsmaschine; hier wird er feinzerrißen und fällt

Fig. 92.

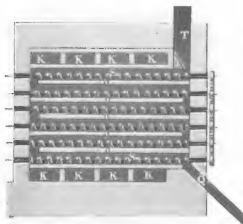
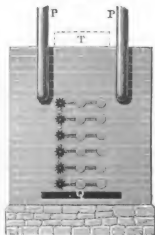


Fig. 93.



dann durch die Oeffnung *T* in einen sehr complicirten Trockenofen. Derselbe ist gemauert 35 Fuss lang, 15 Fuss breit, 14 Fuss hoch und in 6 Etagen abgetheilt, welche je 2 Fuss von einander entfernt sind. In diesen Etagen wird der zerkleinerte Torf durch die Spiralen *S* vorwärts geschoben. Jeder Boden *o* der einzelnen Etage besteht aus einem 2 Zoll weiten eisernen Canal, in welchem der bei der Maschine abfallende Dampf circulirt und den Torf erwärmt. Mit ihren Enden stehen die Canäle 1 Fuss von der Innenseite der Ofenmauern ab, und durch diese Oeffnungen gelangt der von den Spiralen getriebene Torf aus einer Etage in die andere, um endlich — nachdem er zur Zurücklegung des Weges durch die 6 Etagen etwa 1 Stunde bedurfte — auf die Sohle des Bodens anzukommen und mit einer Temperatur von 50° bis 60° C. durch den Canal *Q* in die Presse zu fallen. Erwärmt wird der Trockenofen auch noch dadurch, dass heisse in den Canälen *K* befindliche Gase ihn umspielen. Der gebildete Dampf entweicht durch *P*.

Die Pressen Fig. 94 (s. a. f. S.) sind einfach wirkende Excentrikpressen. Der auf einer Welle vor der Presse befindliche Excenter greift durch zwei zu beiden Seiten der Presse herlaufende Zugstangen bei *C* ein und bewirkt die Bewegungen des Stempels *P*. Diese Arbeit



leistet bei den drei Pressen eine Dampfmaschine. Die Gesamtkraft zur Bewegung einer Presse dürfte 12 bis 15 Pferdekkräfte betragen. Der

Fig. 94.



Raum *R*, welcher die Torfmengen für einen Soden fasst, füllt sich aus *C* beim Zurückgehen des Stempels *P*. Als Widerstand beim Pressen selbst dienen die schon fertigen theils in der Presse theils in der Rinne *S* befindlichen Torfsoden *K*. Durch Niederdrücken des Deckels *D* der Presse mittelst der Schraube *T* wird der Widerstand der zurückweichenden Torfstücke *K* noch vermehrt. Von Zeit zu Zeit entfernt man aus der Rinne *S* die Torfstücke so weit, als sie zum Widerstandleisten beim Stosse nicht mehr nothwendig sind. Der Stempel einer Presse soll in einer Minute 40 Stösse ausüben; durch verschiedene eintretende Störungen beim Gange der Presse macht er jedoch beim Arbeiten weniger.

Im Ganzen befinden sich in Haspelmoor vier Pressen, drei davon arbeiten beständig; die vierte dient als Reserve.

Eine ähnliche Methode wie die Exter'sche liess sich Gwynne in England patentiren. Das Torfwerk zu Kolbermoor bei Aibling (Bayern) und das zu Neustadt a. R. (Hannover) sind mit einigen Abweichungen nach Plan der Haspelmoorer Anstalt angelegt.

Die Methode der Verdichtung des Torfes durch Walzen ist weniger ausgebildet und von wirklichen Erfolgen der auf solche Weise arbeitenden Torfanstalten hat bis jetzt nichts verlautet. Sehr beachtenswerth jedoch in dieser Beziehung ist das von Schenk zu Schweinsberg in seinem Schriftchen — die rationelle Torfverwerthung — S. 58 u. ff. vorgeschlagene Verfahren.

Von Kraut<sup>1)</sup> besitzen wir Analysen (Nro. 1 bis 4) mehrerer nach verschiedenen Methoden verdichteten Torfarten; Wagner<sup>2)</sup> untersuchte den Presstorf von Kolbermoor (Nro. 5). —

<sup>1)</sup> Kraut, Landw. Jahresb. v. Henneb. für 1856 bis 1861, S. 200; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 112. —

<sup>2)</sup> Wagner, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1860, S. 616. —

Präparirte Torfe Nro. 1 und 2 und ge- presste Torfe Nro. 3 bis 5.	Wasserge- halt im luft- trocknen Zu- stande. Procente		Zusammensetzung im trocknen Zustande.								
			Kohkes.	Organische Substanz in den Kohkes aus 100 Torf.	Asche.		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Ueberschüssiger Wasser- stoff.	Zur Verbrennung erforderlicher Sauerstoff.
	Novb. 1857.	Febr. 1858.			Novb.	Febr.					
1. Montanger	18,85	17,11	52,5	39,9	13,98	12,59	54,01	4,84	28,56	1,27	154
2. Neuschatel	18,07	15,72	51,3	31,0	18,70	20,28	46,78	4,38	28,56	0,81	131
3. Haspelmoor	16,74	15,50	43,6	33,6	8,28	9,98	53,04	5,15	31,83	1,17	150
4. Neustadt .	11,15	10,31	40,9	37,6	2,70	3,32	59,61	5,43	31,64	1,47	170
5. Kolbermoor	15,50		—	—	4,29		55,20	5,96	34,55	—	161

Die Verkohlung des Torfes fängt an ein wichtiger Zweig der neueren Torfindustrie zu werden. War auch früher schon durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass eine aus gutem Torfe bereitete Kohle in vielen Fällen statt der Holzkohlen verwendet werden könne, so hinderte doch die leichte Zerbrechlichkeit der Torfkohle und die wechselnde Qualität, in welcher sie erhalten wurde, ihren allgemeineren Gebrauch und es blieb bei der versuchsweisen Anwendung derselben im Kleinen. Erst in neuerer Zeit nahm die Torfverkohlung einen Aufschwung. Indem man vom richtigen Gesichtspunkte ausging, nur den besten Rohrtorf zur Verkohlung zu verwenden, suchte man ihn ausserdem durch Bearbeitung nicht allein in eine durch und durch gleichförmige Masse zu verwandeln, sondern auch durch Verdichtung und gehörige Trocknung ihm eine physikalische Beschaffenheit zu ertheilen, die ihn befähige bei der Verkohlung ein die Holzkohle vollkommen ersetzendes Product zu liefern. In dieser Beziehung hat besonders das Torfwerk Staltach bei München Bedeutesendes geleistet. Die Kohle, welche sie aus ihrem nach der beschriebenen Methode verdichteten und getrockneten Torfe erhielt, ist durchaus gleichförmig, von grosser Festigkeit, dicht klingend und oft metallglänzend wie Kohks. Sie ist nach Vogel schwerer als Holzkohle; ein Sack bester Stockholzkohle wiegt 250 Pfund, ein gleiches Maass Torfkohle 450 Pfund. Der Cubikfuss der völlig trockenen Kohle hat ein Gewicht zwischen 18 und 20 Pfund. In der berühmten v. Maffei'schen Maschinenfabrik bei München werden die Staltacher Torfkohlen im Grossen verwendet und haben sich vortrefflich bewährt <sup>1)</sup>.

Die Verkohlung des Torfes geschieht durch directe Feuerluft. Der Verkohlungssofen ist ein Cylinder von Eisenblech, welchen ein zweiter Cylinder von Mauerwerk mantelartig umgiebt. Der Durchmesser des Ofens

<sup>1)</sup> Ueber Torfverkohlung vergl. Vogel, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 280; ferner Torf, seine Natur etc. S. 105. — Dullo a. a. O. S. 15. — Schenk zu Schweinsberg a. a. O. S. 26. — Gurlt, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 425. — Angerstein, Mittheil. des Gewerbever. in Hannov. 1855, S. 334. — Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 299.

beträgt 15 Fuss und seine Höhe 4 Fuss. Er ruht auf einer ausgemauerten Vertiefung (1 Fuss tief), über welcher sich ein Eisengitter zum Aufschichten des zu verkohlenden Torfes befindet und ist durch einen mittelst Kette aufziehbaren Eisenblechdeckel oben geschlossen. Zur Erzeugung der Feuerluft befindet sich neben dem Verkohlungssofen — und ist mit ihm durch einen Canal verbunden — ein kleiner Ofen mit einer Art Pultfeuerung, deren Feuerfläche kaum 2 Quadratsfuss beträgt. Die Feuerung mündet oben in den grossen Ofen. An diesem letzteren sind verschliessbare Röhren angebracht, durch welche man den Gang der Verkohlung beobachten und reguliren kann. Die Destillationsproducte etc. gelangen in den Raum unter dem Eisengitter und ziehen hier durch ein weites Rohr unter Mitwirkung eines kleinen Exhaustors ab. — Der Verkohlungssofen fasst über 500 Cubikfuss Torf, welcher — um eine dichte und feste Kohle zu erhalten — nur langsam verkohlt wird. Die Verkohlung dauert 18 bis 24 Stunden und die Abkühlung des Ofens noch weitere 12 bis 18 Stunden. Der Verbrauch an Brennmaterial beläuft sich auf circa  $3\frac{1}{2}$  Centner Torf- oder Holzabfälle. Die Füllung des Ofens führen zwei Mann in einem Tage und seine Entleerung in  $\frac{1}{2}$  Tage aus.

Die Zusammensetzung der Torfkohlen ist von der Beschaffenheit des zu ihrer Bereitung dienenden Torfes sowie von letzterer selbst abhängig. Die nachstehenden Analysen geben die Zusammensetzung verschiedener Arten von Torfkohle an. Nr. 1 bis 3 sind Analysen von Faisst<sup>1)</sup>. Dieser Torf war sehr unvollständig verkohlt angeblich mit überhitzten Wasserdämpfen; er brannte noch mit Flamme. Nr. 4 eine solche von Baer<sup>2)</sup>:

Nummer	Wasser	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Zur Verbrennung von 100 Kohle nöthiger Sauerstoff
1	4,90	6,49	67,54	4,39	16,68	198,54
2	6,94	10,33	61,39	4,02	17,32	178,56
3	6,18	9,43	71,20	3,85	9,34.	211,32
4	5,28	2,80*	78,42*	4,01*	14,77*	—

\* Getrocknet.

Nach den Versuchen von Herberger u. A.<sup>3)</sup> besitzt die Torfkohle das Vermögen gleich den übrigen Kohlenarten Farbstoffe in ziemlich bedeutender Menge zu absorbiren, und zwar sollen 5 Thle. derselben bei Entfärbung des Rohzuckers so viel leisten wie 4 Thle. Knochenkohle. — Ueber ihre sonstigen Eigenschaften vergl. Bd. IV, S. 448.

Wir haben erwähnt, dass der Torf gleich jeder Ackererde die pflanzlichen Nährstoffe ihren wässerigen Lösungen entziehe und sie in physikalischer Bindung zurückhalte. Er besitzt diese Eigenschaft in sehr hohem Grade und vermag ausserdem noch eine bedeutende Menge

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 461. — <sup>2)</sup> Archiv f. Pharmac. [2.] Bd. LXI, S. 1; Bd. LXII, S. 119; Giessen. Jahresb. 1850, S. 688. — <sup>3)</sup> Jahresb. f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 77; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 417.



Wasser aufzusaugen. Vielleicht bestimmen diese Eigenschaften den Torf zu einem Hilfsmittel, um die pflanzlichen Nährstoffe, welche in den flüssigen Excrementen der Städtebewohner noch jährlich verloren gehen, zum Theil zu erhalten und zu gewinnen.

Die Art und Weise, wie die Excremente in den Städten angesammelt werden, ist, wo dies überhaupt geschieht, höchst mangelhaft; die daraus fabricirte Poudrette enthält sehr wenig pflanzliche Nährstoffe, wohl aber viel Wasser und Sand und ist nur von geringem landwirthschaftlichen Werthe. — Sollen in Wirklichkeit die in den Städten abfallenden Excremente in der gehörigen Weise gewonnen werden, so müssen die Hausbesitzer dafür interessirt werden, und dieses kann nur durch Bezahlung der Excremente geschehen. Vor 20 bis 30 Jahren gingen noch die meisten Knochenabfälle der Haushaltungen verloren; jetzt geschieht solches nicht mehr. Aehnlich wird es sich mit den Excrementen verhalten; sobald sie dem Hausbesitzer bezahlt werden, wird er ohne grosse Mühe dazu zu bringen sein, den Abtritten eine Einrichtung zu geben, welche es ermöglicht, die Auswurfstoffe ohne Verlust zu sammeln und bequem auszuführen; er wird unnachsichtlich sein gegen das so übliche Hineinschütten von Kehrrecht Küchenwasser u. s. f. in die Abtritte. — Bei der Aufsammlung selbst dürfte aber das Torfklein eine wesentliche Erleichterung sein; die Nährstoffe, welche in den flüssigen Ausleerungen enthalten sind, würden von ihm absorbirt, das durch die Fäulniss gebildete Ammoniak sowie die riechenden Stoffe ebenfalls. 1 Kilogramm lufttrockenes Torfpulver saugt ein gleiches Gewicht Wasser auf und absorbirt 2 Gramm Phosphorsäure, 13 Gramm Ammoniak und 24 Gramm Kali. Das wieder lufttrocken gewordene und mit Nährstoffen gesättigte Torfklein könnte dann mit den festen Excrementen vermischt werden, und diese so in eine sehr wirksame Poudrette verwandelt werden <sup>1)</sup>.

Aber nicht allein bei Nutzbarmachung der Städteexcremente sondern bei der Düngerbereitung und Aufsammlung der wichtigsten Düngbestandtheile überhaupt ist das Torfklein durch seine erwähnten Eigenschaften von Bedeutung. Die Wichtigkeit desselben zur Compostbereitung, zur Fixirung der Nährstoffe in der Mistjauche zur Einstreu in Ställen u. s. f. ist leicht zu begreifen, wenn man berücksichtigt, dass mit Nährstoffen gesättigter Torf zwei- bis dreimal mehr an diesen enthält, als gut verrotteter Stalldünger <sup>2)</sup>. Z.

Torfdinte nennt Lampadius <sup>3)</sup> eine braune Flüssigkeit, die er durch Abkochen von hinreichend Torf mit wässerigem kohlensauren Kali (3 Thle. Pottasche auf 16 Thle. Wasser) erhielt; die braunschwarze Flüssigkeit kann durch Beimischen von Kohlenpulver dunkler erhalten werden.

Torferde, syn. Staubtorf, s. unter Torf S. 935.

Torfharze s. unter Torf S. 936.

<sup>1)</sup> Bei der Poudrettefabrikation wird seit längerer Zeit das Torfklein schon verwendet, jedoch nicht in der oben angeführten Weise. Man gebrauchte es geradezu für sich theils als Verdünnungsmittel theils um schnell eine feste leicht austrocknende Masse aus den halbflüssigen Excrementen herzustellen.

<sup>2)</sup> Man vergleiche Liebig: Naturgesetze des Feldbaues, Braunschweig 1862, S. 152. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. IV, S. 458.

Torfhumus s. unter Torf S. 937.

Torfkohle, syn. für eigentlichen Torf, s. S. 935; und die durch Verkohlung von Torf erhaltene Kohle S. 967.

Torfmoos, syn. Sphagnum, s. S. 92 und unter Torf.

Torfoxykrensäure s. unter Humus Bd. III, S. 923 und unter Torf d. Bd. S. 938.

Torfpechkohle s. unter Torf S. 935.

Torfquellsäure

Torfsäure

Torfsatzsäure

} s. unter Humus Bd. III, S. 938  
und unter Torf d. Bd. S. 938.

Torgummi ist ein reines arabisches Gummi, aus dem Hafen Tor am rothen Meere kommend, genannt.

Tormentilla. Von *Tormentilla erecta* L. waren namentlich früher die Wurzeln als *Rad. tormentillae* officinell; die Wurzel ist ausgezeichnet durch einen Gerbstoffgehalt (etwa 5 bis 6 Proc. der frischen Wurzel); nach Stenhouse wird der Gerbstoff von Eisenvitriol dunkelgrün von essigsauerm Eisenoxyd bläulich roth gefällt; er wird auch von Leim aber nicht von Brechweinstein gefällt. Dause hat vorgeschlagen, die Tormentillawurzel statt der Ratanhiawurzel als Arzneimittel zu verwenden.

Die Blätter der Pflanze enthalten nach Sprengel 63 Proc. Wasser, 33 trockene Pflanzensubstanz und 4,0 Asche; diese letztere enthält in 100 Thln. 12,0 Kali, 3,0 Natron, 22,7 Kalk, 2,3 Magnesia, 10,3 Eisenoxyd, 5,1 Thonerde; 41,4 Kieselsäure, 2,0 Schwefelsäure, 0,5 Phosphorsäure und 0,8 Chlor.

Torpedo, *T. Galvanii*. Schulze <sup>1)</sup> hat die elektrischen Organe des Thieres untersucht, und im wässerigen Auszug besonders verhältnissmässig reichlich Harnstoff und phosphorsauren Kalk dann Kreatinin, Syntonin, einen durch Gerbsäure fällbaren organischen Körper, und mehrere durch Chlorzink theils krystallinisch theils syrupartig abcheidbare Körper erhalten.

Torrefactio, Tostio, Rösten, ist eine Operation, bei welcher organische Körper z. B. Bohnen von Kaffee und Cacao, Eicheln, Fleisch, Brot u. s. w. allmähig so weit erhitzt werden, bis sie braun geworden sind, und Wasserdämpfe und flüchtige brenzliche Producte sich entwickeln. Die Temperatur darf daher beim Rösten nicht zu hoch steigen, weil sonst Verkohlung eintritt (s. unter Cacaobohnen, Caffeebohnen, Eichel). Beim Rösten beginnt daher eine zersetzende Destillation (s. Destillation trockene, 2. Anfl. Bd. II, 3, S. 415).

Torrelit nannte Renwick <sup>2)</sup> ein derb und körnig abgesondert vorkommendes cochenillrothes Mineral von New-Jersey, welches 32,6

<sup>1)</sup> Abhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Halle, Bd. V, S. 89; Jahresber. 1859, S. 622. — <sup>2)</sup> Annal. of Phil. 1825, p. 217.

Kieselsäure, 24,1 Kalk, 12,3 Ceroxydul, 21,0 Eisenoxydul, 3,7 Thonerde, 3,5 Wasser enthalten sollte, wogegen Children und Faraday angaben, dass es keine Spur Cer degegen beträchtlich Mangan enthalte. Dieses Glas ritzende Mineral ist daher specifisch fraglich, und Glocker's <sup>1)</sup> Vermuthung, dass es zum Allandt gehöre, unbegründet.

Ausserdem wurde der Name Torrelit dem Niobit gegeben, jener Species welche früher für Tantalit gehalten wurde, sich aber nach den Untersuchungen von H. Rose <sup>2)</sup> und Anderen als eine Verbindung der Unterniobsäure mit Eisen- und Mangauoxydul,  $\text{RO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_3$ , herausstellte und deren orthorhombischen Krystalle neuerdings von A. Schrauf <sup>3)</sup> ausführlich beschrieben wurden. Diese Species wird auch von einzelnen Autoren Columbit genannt, welcher Name gleichfalls früher dem Tantalit gegeben wurde; der Name Niobit ist jedenfalls der passendere. K.

Torricelli'sche Leere heisst der über der Quecksilbersäule im Barometer befindliche luftleere Raum, der natürlich mit Quecksilberdampf gesättigt ist entsprechend der Temperatur.

Tostion, syn. Röstung oder Torrefaction.

Touloucouna-Oel, Tulucuna-Oel, syn. Carapaöl (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 786).

Toulouronöl, ein von *Pagurus Latro* stammender brauner Thran von ranziger Beschaffenheit, der von den Negern am Senegal gegen Rheumatismus benutzt wird.

Tournantöle, *huile tournante*, heissen die zur Türkischrothfärberei verwendbaren Oele (s. Bd. VI, S. 900) nach Pelouze <sup>4)</sup> Gemenge von Glyceriden mit freien Fettsäuren.

Tournesol, blauer, syn. Lackmus.

Trachydolerit nennt man gewisse Gesteine, welche im Aussehen sowohl dem Trachyt als auch dem Dolerit nahe stehen und als Gemengtheile Oligoklas oder Labradorit, Amphibol oder Augit und etwas Magneteisenerz enthalten. Das Gemenge ist feinkörnig und bildet gewöhnlich eine graue bis braune Grundmasse, in welcher kleine Krystalle der genannten Minerale ausgeschieden sind. Das specif. Gewicht des Gesteines ist = 2,7 bis 2,8 und der Kieselsäuregehalt beträgt etwa 50 bis 60 Proc. K.

Trachyt werden durch ihr meist rauhes Aussehen ausgezeichnete Gesteine genannt, welche krystallinisch-körnige und gemengte sind, deren Gemengtheile sich nicht allseitig innig berühren und dadurch zunächst den eigenthümlichen Charakter des Rauhen hervorrufen. In dem Gemenge pflegt ein feldspathiger Gemengtheil vorzuherrschen, welcher Sanidin oder Oligoklas, auch Albit oder Labradorit ist, von welchen Feldspathen auch zwei zugleich auftreten. Ausserdem werden als Gemengtheil et-

<sup>1)</sup> Dessen Synops. min. S. 85. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 317; Bd. LXX, S. 572; Bd. LXXI, S. 157, Bd. CIV, S. 97; Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 438. — <sup>3)</sup> Wiener Akad. Ber. Bd. XLIV, S. 445. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 1196; Dingl. polyt. Journ. Bd. HIXLI, S. 895.



was Amphibol oder Augit und dunkler Glimmer bisweilen auch Quarz bemerkt. Gewöhnlich pflegt der Feldspath als Grundmasse vorzukommen, welche klein- oder feinkörnig bis fast dicht ist und in derselben treten Feldspathkrystalle oder krystallinische Partien davon mehr oder weniger deutlich hervor, nebenbei auch die anderen Minerale, welche als Gemengtheile angesehen werden. Nach der Beschaffenheit der Masse, sowie nach dem Auftreten der Gemengtheile, ihrer Bildung und Art nach werden viele Varietäten unterschieden, so die körnigen, porphyrtigen, dichten und blasigen Trachyte, der Sanidintrachyt, der Sanidin-Oligoklastrachyt, Oligoklastrachyt (auch Domit genannt), der Amphiboltrachyt, der granit- syenit- gneiss- bimsstein- und pechstein-ähnliche Trachyt u. a. m. Wenn die feinkörnige bis dichte Grundmasse zersetzt ist, wird das Gestein thonsteinartig und zum Theil auch Domit genannt. Gerölle von Trachyt durch ein trachytisches Bindemittel vereinigt bildet Trachyteconglomerat oder Trachytbreccie. Trachytporphyr werden diejenigen Trachyte genannt, worin die trachytische Grundmasse mehr oder weniger dicht ist und die eingewachsenen Sanidinkrystalle deutlicher hervortreten. Nebenbei finden sich auch häufig braune oder schwarze Glimmerkryställchen, bisweilen auch kleine Krystalle oder Körner von Quarz. Man unterscheidet hiernach die quarzfreien und quarzführenden Trachytporphyre, sowie nach der Beschaffenheit der Grundmasse den gemeinen perlitähnlichen und thonsteinähnlichen ausserdem auch den blasigen und bimssteinähnlichen und den schiefrigen.

K.

**Traganth**, **Traganthgummi**, *Gummi tragacanthae* ist der an der Luft erhärtete Saft mehrerer Arten von *Astragalus* als *A. verus* Oliv., *A. Creticus* Lam., *A. gummifer* Labill., *A. strobiliferus* Lindl. etc. Diese Sträucher gehören zu der Familie der Papilionaceen und kommen in Kleinasien, Syrien, Persien, Armenien und Griechenland vor. Der Saft quillt entweder von selbst gallertartig aus der Rinde oder nach Einschnitten. Nach dem Erhärten zeigt er in Form und Farbe grosse Verschiedenheit. Unter *Tragacantha naturalis* versteht man im Handel ein Gemenge aller dieser verschiedenen Formen, *Tr. electa* heissen die reineren weniger gefärbten, *Tr. in sortis* die dunkleren Stücke, *Tr. communis* oder *Traganthon* der Ausschuss. Hinsichtlich der Form unterscheidet man mehrere Sorten.

a. **Blättertraganth**, *Tr. in tabulis*, Smyrnaer Traganth. Er bildet ein bis zwei Zoll breite und lange  $\frac{1}{2}$  Linie dicke platte Stücke, die öfters auf der Oberfläche bogenförmige Erhabenheiten zeigen. Er soll von *Astragalus verus* abstammen.

b. **Wurmtraganth**, *Tr. vermicularis*, Moreatraganth. Stammt vielleicht von *Astragalus Creticus*. Er bildet strohhalm dicke, auch dickere und dünnere wurmförmig hin und her gebogene unregelmässige gestreifte Stücke.

c. **Syrischer Traganth**, *Tr. Syriaca*, von *Astragalus strobiliferus* und *gummifer* (?). Er hat die Gestalt stalactitenartiger mannigfach gekrümmter rundlich länglicher Stücke. Die beiden ersten Sorten sind meist ungefärbt oder gelblich, die dritte hingegen ist gewöhnlich gelb bis dunkelbraun. Alle kommen darin überein, dass sie halb durchscheinend, hornartig zähe und schwer zu pulvern sind. Der Traganth quillt im Wasser zum Mehrhundertfachen seines Volumens auf und bildet Traganth-

schleim. Die ersten Sorten geben eine ziemlich gleichmässige, die letzte eine mit Klumpen untermischte Gallerte, in der sich sowohl mit dem Mikroskop als durch Jod Stärkekügelchen erkennen lassen. Mitunter soll jedoch die Stärke auch fehlen. Bei dieser Einwirkung des Wassers löst sich ein Theil des Traganth wirklich auf und lässt sich filtriren. Dieser lösliche Antheil verhält sich wie Gummi oder Arabin, den nicht gelösten bloss aufgequollenen hat man Traganthin, Adraganthin, Traganthstoff genannt. Berzelius rechnet ihn zum Pflanzenschleim, andere Chemiker halten ihn für identisch mit Bassorin. Wird letzterer nach dem Abfiltriren des Arabins mit sehr viel Wasser angerührt, so erhält man eine zähe Flüssigkeit, die langsam und mit Fadenziehen durchs Filter geht. Das Verhältniss dieser beiden Bestandtheile des Traganth scheint zu variiren; Guérin-Varry erhielt 53,3 Arabin, 33,1 Bassorin, 11,1 Wasser und 2,5 Asche, Bucholz 57 Arabin, 43 Bassorin, ausserdem Stärke. Nach Anderen enthält der Traganth wenig oder gar kein Arabin. Der mit Wasser bereitete Traganthschleim ist im frischen Zustande fast geruch- und geschmacklos, beim Stehen nimmt er aber den Geruch nach saurem Kleister und Buttersäure an. Mit Aetzkalk gekocht färbt er sich anfangs gelb und wird später wieder farblos, der nicht gelöste Kalk ist dann gelb gefärbt, die Flüssigkeit enthält ein Kalksalz gelöst. Durch kochenden Alkohol verliert der Traganth 1,56 Proc. seines Gewichts, die Lösung enthält einen Bitterstoff auch wohl Zucker. Mit concentrirter Salpetersäure giebt der Traganth Schleimsäure, Oxalsäure, vielleicht auch Aepfelsäure. Von rauchender Schwefelsäure wird er zum Theil verkohlt, während sich zugleich etwas künstlicher Gerbstoff bildet. Traganthschleim, mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure längere Zeit gekocht, wird endlich ganz dünnflüssig und löst sich bis auf wenige Flocken. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Traubenzucker und Gummi, welches sich mit Alkohol abscheiden lässt. Verdünnter Traganthschleim fällt Zinnchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd und Oxydul. Bei der trockenen Destillation giebt der Traganth Brenzschleimsäure mit etwas Ammoniak und hinterlässt Kohle mit kohlen-saurem und phosphorsäurem Kalk.

Lufttrockener Traganth besteht nach Hermann aus Kohlenstoff 40,5 Wasserstoff 6,6, Sauerstoff 52,9. Bei 100° bis 110° C. getrockneter Traganth enthält nach Schmidt <sup>1)</sup> 45,2 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff, 48,75 Sauerstoff nach Abzug von 1,75 Proc. Asche.

Das Bassorin des Traganth oder das obenwähnte Traganthin erhält man nach Guérin-Varry <sup>2)</sup> einfach durch Erschöpfung des Traganth mit kaltem Wasser und Trocknen des ungelöst bleibenden Rückstandes. Schmidt <sup>3)</sup> lässt reine Traganthstücke mit kaltem Wasser übergossen 24 Stunden stehen, schüttelt die aufgequollene Masse mit salzsäurehaltigem Weingeist, bis sie zusammenballt, giesst ab und wiederholt die Behandlung abwechselnd mit Wasser und Weingeist, bis sich das Decantirte ohne Rückstand verdunsten lässt. Die anhängende Säure wird mit Weingeist abgewaschen, die reine Masse auf Glas getrocknet. Guérin-Varry fand in seinem Präparat Kohlenstoff 39,79, Wasserstoff 7,11, Sauerstoff 57,10; Schmidt in dem seinigen Kohlenstoff 44,86, Wasserstoff 6,20, Sauerstoff 48,94.

<sup>1)</sup> Annal. d. Pharm. Bd. LI, S. 29 ff. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLI, p. 248 und T. LI, 222. — <sup>3)</sup> Annal. d. Pharm. Bd. LI, S. 29 ff.

Nach Löwenthal und Hausmann <sup>1)</sup> enthält das Traganthgummi 3,57 Proc. Asche; und diese enthält in 100 Thln.: 17,9 Kali, 28,9 Kalk, 8,6 Magnesia, 1,0 Eisenoxyd, 2,6 Phosphorsäure, 0,7 Chlornatrium, 11,5 Kohle und Sand und 27,9 Kohlensäure.

Der Traganthschleim findet in der Pharmacie Anwendung zur Herstellung von Pillenmassen, Pastillen und sogenannten Dragées. Man bereitet ihn immer *ex tempore* durch Anstossen des Traganth mit Wasser im Mörser. Das Aufquellen erfordert einige Zeit, auch wird die Masse leicht klumpig wenn man beim Durcharbeiten nicht sorgfältig ist. Zusatz von Zucker erleichtert die Sache, wo er sonst gestattet ist.

Wp.

Traganthin s. S. 973.

Traganthschleim s. S. 972.

Traganthstoff s. S. 973.

Tragopogon. Der *Tragopogon pratensis* L. der Wiesenbocksbart zu den Cichoraceen gehörend enthält nach Sprengel <sup>2)</sup> in 100 Thln. der frischen Pflanze 79,0 Wasser, 19,9 organische Substanz und 1,10 Asche. Die letztere enthält frei von Kohlensäure in 100 Thln. 24,6 Kali, 2,4 Natron, 33,9 Kalk, 7,4 Magnesia, 1,4 Thonerde, 0,3 Eisenoxyd, 0,2 Manganoxyd, 3,9 Kieselsäure, 8,6 Schwefelsäure, 9,8 Phosphorsäure und 7,4 Chlor.

Transmutation s. unter Alchemie Bd. I, S. 410.

Transpiration <sup>3)</sup>. Unter dieser Bezeichnung versteht man gewöhnlich die durch die äussere Haut erfolgenden flüssigen und gasförmigen Ausscheidungen. Das flüssige Ausscheidungsproduct ist der Schweiss das Secret der Schweissdrüsen (s. d. A.), die gasförmigen Ausscheidungen stehen zur Respiration in nächster Beziehung, ja sie sind ein Theil dieser thierischen Function. Obgleich die Verhältnisse der Hautathmung d. h. des durch die Oberhaut vermittelten Gaswechsels wiederholt Gegenstand der Untersuchung waren, so sind sie doch keineswegs so aufgeklärt, wie es zu wünschen wäre. Sicher ist dass durch die Haut Wasserdunst und Kohlensäuregas ausgeschieden werden, und mindestens wahrscheinlich dass auch Sauerstoff durch die Haut absorbirt wird.

Die in der Zeiteinheit z. B. einer Stunde von der Haut gelieferte Kohlensäuremenge fanden Regnault und Reiset bei Thieren im Vergleich zu der während derselben Zeit aus der Lunge ausgehauchten Menge gering. Zu ähnlichen Resultaten kam Scharling bei Versuchen an Menschen. Nachstehende Tabellen geben eine übersichtliche Darstellung der Verhältnisse so weit sie ermittelt sind:

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 112; Pharm. Centralbl. 1854, S. 44. — <sup>2)</sup> Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. VIII, S. 363.

<sup>3)</sup> Literatur. Regnault et Reiset, Recherches chimiques sur la respiration des animaux de diverses classes. Paris 1849; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 92. 129. 257. — Scharling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 214. Bd. LVII, S. I. — Valentin, Lehrb. d. Phys. 2. Aufl. Bd. I, S. 534. — Pettenkofer und Voit, Annal. d. Chem. u. Pharm. 1862, Supplem.-Bd. II, S. 52. — Gorup-Besanez, Lehrb. d. phys. Chem. S. 721. 787.



Regnault und Reiset

Thier.	Körpergewicht in Grammen.	Versuchsdauer in Stunden.	Kohlensäure in Grammen.		Verhältniss beider, die Kohlensäure der Lungenathmung = 1 gesetzt.
			durch die Haut in 1 Stunde.	durch die Lungen in 1 Stunde.	
Huhn . . . . .	1940	{ 8h 40"	0,336	18,62	0,018
		{ 7h 30"	0,076	16,13	0,0047
		{ 8h 45"	0,164	18,70	0,0087
Kaninchen . . . .	2425	{ 8h 25"	0,358	20,63	0,0173
		{ 7h 75"	0,197	19,38	0,0102
Hund . . . . .	4159	{ 7h 83"	0,136	39,15	0,0035
		{ 8h 50"	0,176	42,50	0,0041

Die procentische Zusammensetzung der durch die Hautrespiration veränderten Luft fanden Regnault und Reiset wie folgt:

Thier.	Versuchsdauer	Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.
Huhn . . . . .	8h	0,27	20,76	78,97
Kaninchen . . . . .	8h	0,36	20,55	70,09
Hund . . . . .	8h 10"	0,29	20,67	79,04

Für den Menschen kam Scharling zu nachstehenden Zahlen:

Individuen.	Alter.	Körpergewicht in Grammen.	Kohlensäure in Grammen	
			durch Haut und Lunge in 1 Stunde.	durch die Haut in 1 Stunde.
Knabe . . . . .	9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> Jahre	22000	20,338	0,181
Jüngling . . . . .	16 "	57750	34,280	0,181
Mann . . . . .	28 "	82000	36,623	0,373
Mädchen . . . . .	10 "	23000	19,162	0,124
Frau . . . . .	19 "	?	?	0,272

Die durch die Haut in der Zeiteinheit abgegebenen Wassermengen gestalten sich jedenfalls sehr bedeutend, doch sind darüber keine besonderen Untersuchungen angestellt. Man hat vielmehr nur den Gesamtwasserverlust inclusive des tropfbarflüssigen Wassers d. h. des Schweißes bestimmt. Das Gesamtgewicht des täglichen Stoffverlustes durch die Hauttranspiration wird auf 500 bis 800 Gramme veranschlagt; dass davon die grösste Menge auf das Wasser trifft, bedarf nach obigen Tabellen keiner Erläuterung. Versuche über die Schwankungen in den ausgeschiedenen Kohlensäuremengen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen fehlen gänzlich. Nach Gerlach's Versuchen

soll sich die Kohlensäureausscheidung durch die Haut steigern mit der Muskelanstrengung und der steigenden Temperatur der Atmosphäre.

Die Wasserausscheidung durch die Haut befindet sich zu jener durch die Lungen insofern in einem Gegensatze, als der Wasserverlust beim Hautathmen um so bedeutender sein wird, je grösser die Capacität der umgebenden Luft für Wasserdampf ist, und je entfernter diese Luft von dem Sättigungspunkte steht. Beide Zustände aber finden sich erfahrungsgemäss zur Mittagszeit und im hohen Sommer vereinigt. Im Uebrigen aber muss die Wasserausscheidung durch die Haut von ähnlichen Bedingungen abhängig sein wie jene durch die Lungen.

Bei Thieren hat auf das Verhältniss der Ausscheidungen durch Nieren einer- und Haut und Lungen andererseits die Art der Nahrung den bestimmendsten Einfluss. Zerlegt man die Ausgaben in Wasser, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Salze, und vergleicht, wie sich diese Elemente der Ausscheidungen auf die verschiedenen Excretionsorgane vertheilen, so kommt man zu dem Resultate, dass bei den Herbivoren bei weitem mehr durch Haut und Lungen ausgeschieden wird als durch die Nieren, während bei den Carnivoren das Verhältniss umgekehrt ist. Von 100 Thln. resorbirtem Wasser treten durch Haut und Lunge bei Herbivoren 87,2 Thle., bei Carnivoren dagegen nur 16,2 Thle. aus; ähnlich ist das Verhältniss beim Kohlenstoff: hier kommen von 100 Thln. resorbirtem Kohlenstoff bei Herbivoren 95,7 auf Haut- und Lungenausscheidung, bei Carnivoren 90,4. Beim Menschen werden nach den Versuchen von Valentin auf 100 Thle. aufgenommene Nahrung 42,6 Thle. durch Haut und Lungen ausgeschieden.

Die Versuche über die Kohlensäureausscheidung durch Haut und Lungen sind übrigens nach Methoden angestellt, deren Genauigkeit viel zu wünschen übrig lässt, und es ist nicht zu bezweifeln, dass eine Revision derselben nach den jetzt von Pettenkofer angebahnten Methoden vielfach andere Resultate ergeben wird. So hat jetzt schon Pettenkofer mittelst seines Respirationsapparates gefunden, dass bei mit Fleisch und Kohlehydraten gefütterten Hunden der Fall eintreten kann, dass in der durch Haut und Lungen ausgeschiedenen Kohlensäure nahezu 50 Proc. mehr Sauerstoff enthalten sind, als aus der Luft aufgenommen war. Nach Pettenkofer's Ansicht müssen sich in solchen Fällen bedeutende Mengen von Wasserstoff oder Grubengas aus Kohlehydraten oder anderen Stoffen entwickeln, und der Sauerstoff derselben müsste sich mit Kohlenstoff verbunden als Kohlensäure entwickeln. In der That hat Pettenkofer gefunden, dass in der abströmenden Luft des Apparates nicht unerhebliche Mengen von Wasserstoff und Grubengas, von ersterem bis zu 7 Grm. enthalten waren. G.-B.

**Transsudation.** Transsudate<sup>1)</sup>. Unter Transsudation verstehen die Physiologen in der Regel den Austritt von Flüssigkeiten aus den Blutgefässen ohne Zerreissung derselben in geschlossene oder offene Höhlen des Körpers, in das Parenchym der Organe, oder auch wohl auf die Oberfläche des thierischen Körpers. Die ergossenen

<sup>1)</sup> Literatur: Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem. 1853. Bd. II, S. 266. Derselbe. Zoochemie 1858. S. 282 bis 522. Gorup-Besanez, Lehrb. d. phys. Chem. S. 372. C. Schmidt, Zur Charakteristik der epid. Cholera 1850. C. Ludwig, Lehrb. der Physiologie. 2. Aufl. Bd. II. J. Vogel, pathol. Anat. 1845. S. 12. 85. 105.

Flüssigkeiten nennt man Transsudate. Jede Transsudation ist abhängig einerseits von einem gewissen Drucke, welcher die Flüssigkeit durch die Gefäßwand treibt, und andererseits von der Permeabilität der Gefäßwand d. h. ihrer Durchdringlichkeit für gewisse Stoffe oder ihrer osmotischen Beschaffenheit. Zu den Transsudaten zählen: die in den serösen Säcken des Thierkörpers enthaltenen Flüssigkeiten: Cerebrospinalflüssigkeit, Pericardialflüssigkeit, Peritonealflüssigkeit, Pleuraflüssigkeit und Hodenflüssigkeit, Augenwasser und Thränen, *Humor aqueus*, Amniosflüssigkeit und parenchymatöse Transsudate, ferner die sogenannten pathologischen Transsudate eigentlich nur excessiv gewordene seröse Transsudate: hydropische, Hydatiden, Hautblasenflüssigkeiten, endlich Transsudate der Darmcapillaren (Darmcatarrh, Cholera-stühle, dysenterisches Transsudat: Ruhr). Die Transsudate sind immer seröser Natur d. h. sie enthalten die Bestandtheile des Blutserums oder Blutplasmas wenngleich in geänderten quantitativen Verhältnissen. Es sind meist klare durchsichtige farblose gelblich oder röthlich gefärbte sich klebrig anfühlende Flüssigkeiten von schwach salzigem fade-m Geschmack und alkalischer Reaction. Ihr specifisches Gewicht ist durchschnittlich geringer wie das des Blutserums. Ihnen eigenthümliche Formelemente führen die serösen Transsudate nicht, ihre chemischen Bestandtheile sind, wie bereits oben angedeutet wurde, die des Blutplasmas oder die des Blutserums, demnach: Wasser, Faserstoff (nicht constant), Albumin, Fette, Seifen, Cholesterin. Extractivstoffe, worunter gewöhnlich Harnstoff, die anorganischen Salze des Blutserums, endlich die Blutgase. In einzelnen Transsudaten wurden als nicht constante Bestandtheile nachgewiesen: Parafibrin, Paralbumin, Metalbumin, Zucker, Gallensäuren, Gallenfarbstoff, milchsaure und bernsteinsaure Salze, Kreatin und Kreatinin. Das allgemeine chemische Verhalten der Transsudate ist ebenfalls das des Blutserums, da die Mehrzahl derselben keinen Faserstoff führt, wenn aber auch letzteres der Fall ist, so ist seine Menge so gering, dass es nur sehr selten zu einer wirklichen Kuchenbildung kommt, sondern der Faserstoff sich nur in Flocken ausscheidet. Zuweilen ist es beobachtet, dass eine wirkliche Gerinnung stattfindet und die Flüssigkeit in eine homogene zitternde Gallerte verwandelt wird, welche sich bei längerem Stehen zu einem Faserstoffkuchen zusammenzieht, oder sich in ein feinflockiges sedimentirendes Gerinnsel verwandelt. Nach neueren Beobachtungen von C. Schmidt bewirkt Zusatz von defibrinirtem Blut die Coagulation seröser Transsudate, welche für sich gar nicht gerinnen.

Die Transsudate sind, wie aus ihrer oben gegebenen Begriffsbestimmung folgt, keineswegs Producte eines eigenthümlichen durch Drüsen vermittelten Secretionsprocesses, sondern das Resultat eines einfachen durch die Gefäßwand erfolgenden Austrittes der Inter-cellularflüssigkeit des Blutes. Da aber dieser Austritt durch eine Membran erfolgen muss, deren Beschaffenheit keineswegs allen Bestandtheilen dieser Inter-cellularflüssigkeit die Osmose gleich leicht gestattet, so ist es klar, dass das Verhältniss der Bestandtheile in der transsudirten Flüssigkeit ein anderes sein muss, wie in dem Blute. Für Wasser sind die Gefäßwände am leichtesten durchdringlich, und demgemäss sind die Transsudate auch wasserreicher wie das Blutplasma. Das osmotische Aequivalent der Salzlösungen und der Extractivstoffe ist grösser wie das des Albumins und Fibrins, und das des letztgenannten



Stoffes wieder kleiner wie jenes des Albumins; daher rührt es, dass wir in den serösen Transsudaten die Salze und Extractivstoffe dem Albumin gegenüber relativ vermehrt finden, und das Fibrin entweder ganz fehlt, oder jedenfalls in weit geringerer Menge darin enthalten ist wie im Blute. Doch giebt es von dieser Regel bemerkenswerthe Ausnahmen, wo demnach eine durchgreifende Veränderung der osmotischen Qualitäten der Gefässwände stattgefunden hat.

Nach den wichtigen Beobachtungen von C. Schmidt ist die qualitative und quantitative Zusammensetzung der serösen gleichviel ob normalen ob pathologischen Transsudate abhängig: 1. von der Permeabilität der Gefässwände; 2. von der Beschaffenheit des Blutes; 3. von der Schnelligkeit der Blutbewegung in den Capillaren; 4. von dem Capillargefässsysteme. — Da die beiden ersteren Momente einer Erläuterung nicht bedürfen, so fassen wir hier nur die beiden letzteren ins Auge. Der Einfluss der Schnelligkeit der Blutbewegung giebt sich vorzugsweise dadurch zu erkennen, dass je verlangsamer die Blutströmung wird, desto häufiger die Transsudate fibrinhaltig und zugleich albuminreicher werden. Der Einfluss des Capillargefässsystems macht sich vorzüglich bezüglich des Albumingehaltes geltend. Es scheint nämlich derselbe bei jedem Capillargefässsystem, oder vielmehr bei jeder Capillargefässzone nahezu constant zu sein, und zwar sind am reichsten an Albumin: die Pleura-transsudate, hierauf folgen in absteigender Ordnung: die Peritoneal-transsudate, die Hirncapillartranssudate, endlich die Unterhautzellgewebstranssudate. Dieses Gesetz tritt natürlich nur dann in volle Geltung, wenn verschiedene Transsudationen unter gleichen Bedingungen, bei einem und demselben Individuum und gleichzeitig erfolgen. Doch machen sich auch noch andere Einflüsse geltend. Wenn z. B. dem Blute auf anderen Wegen, wie bei *Morbus Brighti* durch den Harn grosse Albuminmengen entzogen werden, so wird ein durch irgend eine Capillargefässzone erfolgendes Transsudat ärmer an Albumin; ist das Blut sehr wässerig, so wird der Faserstoffgehalt des Transsudates, auch wenn er vorhanden wäre, kaum nachweisbar sein, da ja das Transsudat immer wässriger ist wie die Inter cellularflüssigkeit des Blutes, und selbst in dieser der Faserstoff dem Gewichte nach nur etwa  $\frac{1}{40}$  des Albumins beträgt. — Ein anderes die Zusammensetzung der Transsudate beeinflussendes Moment ist erst in neuerer Zeit entdeckt. Stagniren Transsudate lange in serösen Säcken, ohne ganz resorbirt und ohne nach aussen entleert zu werden, so kann ein Theil ihres Wassers und ihrer Salze in das Blut zurücktranssudiren, wodurch sie natürlich concentrirter werden. Einschlägige Beobachtungen wurden von F. Hoppe und W. Müller gemacht.

Der Wassergehalt der Transsudate schwankt zwischen 93,4 bis 99,1 Proc., das Fibrin, wo es vorhanden ist, beträgt 0,06 bis 0,08 Proc., das Albumin 0,08 bis 5,28 Proc., die Menge der Extractivstoffe 0,06 bis 2,01, jene der anorganischen Salze 0,69 bis 1,32 Proc., während die mittlere Zusammensetzung des Blutplasmas nach C. Schmidt an Wasser 91,5 Proc., Faserstoff 0,80 Proc., Albumin und Extractivstoffe 8,19 Proc. und anorganische Salze 0,85 Proc. ergiebt. Unter den anorganischen Salzen der Transsudate wiegen wie im Blutplasma die Chlor- und Natronverbindungen vor.

Unter den pathologischen Transsudaten sind es die Transsudate der Darmcapillaren wie dieselben bei der asiatischen Cholera, nach

dem Gebrauche drastischer Laxanzen und in Folge des Ruhrprocesses auftreten, die ein besonderes chemisches Interesse, und zwar deshalb beanspruchen, weil sich in ihrer Zusammensetzung eine zur Zusammensetzung des Blutes in nächster Beziehung stehende Gesetzmässigkeit kund giebt. Die Choleratranssudate und ebenso die Transsudate nach dem Gebrauche drastischer Laxanzen sind verhältnissmässig arm an Albumin und organischen Substanzen überhaupt, sie sind überwiegend reich an Wasser und relativ reicher an anorganischen Salzen; letztere zeigen ferner in ihrem gegenseitigen Gewichtsverhältnisse bedeutende Abweichungen. Es herrschen nämlich die Kalisalze und Phosphate viel mehr vor als bei anderen Transsudaten; dem entsprechend findet man bei der Analyse des Cholerablutes den Salzgehalt der Blutkörperchen vermindert. Es treten also bei der Cholera und bei Darmcapillartranssudation in Folge des Gebrauchs drastischer Laxanzen aus den Blutkörperchen durch Dialyse Kalisalze und Phosphate in das Blutserum über und gelangen von hier in das Transsudat. — Bei anderen Transsudationsprocessen des Darms, so bei der Ruhr, erscheint das Transsudat albuminreicher und überhaupt reicher an festen Stoffen. Die Qualität dieser Transsudation stimmt überhaupt mit jener anderer albuminreicher pathologischer Transsudationen überein. G.-B.

*Trapa natans* <sup>1)</sup>. Die Asche dieser Wasserpflanze wurde zu verschiedenen Perioden ihrer Entwicklung, so wie sie bei Nürnberg vorkommt, genau analysirt, und ihre Zusammensetzung mit jener des Teichwassers, worin sie gedeiht, verglichen. Diese Asche war ausgezeichnet durch einen sehr bedeutenden Eisen- und Mangangehalt. Die Asche der im Juni gesammelten Pflanze (Hoch- und Niederblätter und Wurzeln) enthält nach der Analyse von Th. Klincksieck in 100 Thln. nach Abzug von Kohle Sand und Kohlensäure: Kali 6,06, Natron 2,71, Magnesia 5,15, Kalk 17,65, Eisenoxyd 23,40, Manganoxyduloxyd 14,70, Kieselerde 27,34, Schwefelsäure 2,53, Chlor 0,46. Die im Mai gesammelte Pflanze enthielt in 100 Thln: Kali 6,89, Natron 1,41, Magnesia 7,56, Kalk 14,91, Eisenoxyd 29,62, Manganoxyduloxyd 7,57, Kieselerde 28,66, Schwefelsäure 2,73, Chlor 0,65. Die Asche der Früchte oder besser der Fruchtschalen, die schwarzbraun gefärbt und vollkommen mit einer schwarzbraunen pulverigen Masse, Eisen- und Manganoxyd, durchsetzt waren, enthielt nach der Analyse von Herzogenrath in 100 Thln.: Kali 1,264, Natron 0,626, Magnesia 0,914, Kalk 9,778, Eisenoxyd 68,603, Manganoxyduloxyd 9,638, Kieselerde 4,843, Schwefelsäure 3,920, Chlor 0,414. Alle drei Aschen waren stark braun gefärbt und entwickelten mit Salzsäure Chlor. Phosphorsäure enthielten sie nicht. 100 Thle. des schwach geglühten Rückstandes des Teichwassers enthielten: Kali 9,0575, Natron 9,2119, Magnesia 18,0880, Kalk 42,2427, Eisenoxyd 1,1188, Manganoxyduloxyd 0,1492, Kieselerde 1,9020, Schwefelsäure 17,0313, Chlor 1,1810. G.-B.

Trapp wurden Melaphyr, Basalt, Dolerit und Anamesit, Aphanit, Diabas, Gabbro u. a. m., überhaupt mehr oder weniger dichte, dunkel gefärbte Eruptivgesteine genannt, bevor man sie nach ihren Gemengtheilen deutlicher unterschied. Trapporphyr, ältere Benennung für sogenannte Grünsteinporphyre, Melaphyre und Phonolithe. K.

<sup>1)</sup> Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 220.

Trappeisenerz, syn. Iserin.

Trass, eine dem Bimsstein ähnliche vulcanische Masse, durch Kalkhydrat zerlegbare Silicate enthaltend (s. unter Cemente, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 857).

Trauben s. Weintrauben.

Traubenblei ist der in traubigen nierenförmigen u. a. stalaktitischen Gebilden vorkommende Pyromorphit und Mimetesit (phosphorsaures oder arsensaures Bleioxyd) genannt worden. *K.*

Traubenerz, syn. Traubenblei.

Traubenkerne s. Weintraubenkerne.

Traubenkirsche, *Prunus padus* L. enthält nach Wicke in allen Theilen der Pflanze Amygdalin (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 762). Schon früher war beobachtet, dass die Blüthen wie die Blätter und Rinde der Pflanze ein dem rohen Bittermandelöl ähnliches oder gleiches ätherisches Oel geben, welches Oel als Educt angesehen wurde. Löwig<sup>1)</sup> zeigte, dass dieses Oel blausäurehaltig und identisch mit Benzoylwasserstoff sei. Simon<sup>2)</sup> erhielt aus der Rinde, Riegel<sup>3)</sup> auch aus den Blättern und Blüthen Amygdalin. Nach Riegel giebt 1 Pfd. Rinde 13 Gran, 1 Pfd. Blätter 10 bis 12 Gran und 1 Pfd. Blüthen 7 Gran Amygdalin. Duflos fand in dem Destillat, als 1 Pfd. Wasser über 1 Pfd. Rinde destillirt war, in 1 Unze  $\frac{1}{2}$  Gran Blausäure oder 0,10 Proc. Geiseler<sup>4)</sup> destillirte von 1 Pfd. Blüthen 1 Pfd. Wasser in 4 Portionen ab; das erste Destillat enthielt 0,01 Proc., das letzte 0,003 Proc. Blausäure. Das Gemenge aller Destillate gab 0,006 Proc. Blausäure. Ward 1 Pfd. Wasser über 1 Pfd. Blätter destillirt, so enthielt das Wasser in 1 Unze nur  $\frac{1}{6}$  Gran Blausäure = 0,034 Proc. *Fe.*

Traubenkraut, mexikanisches, syn. *Chenopodium Ambrosioides* (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 964).

Traubenquarz ist Quarz genannt worden, welcher in traubenförmigen Gestalten vorkommt. *K.*

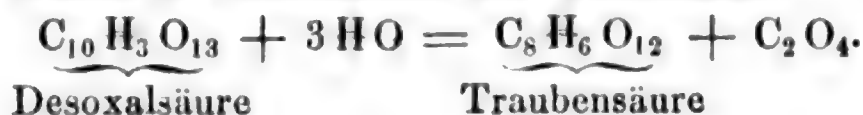
Traubensäure, Vogesensäure, Paraweinsäure, Metamorphische Weinsäure, Weinsteinensäure, *Acidum racemosum*, *Ac. uvicum*. Eine im Weinstein in geringer Menge vorkommende Pflanzensäure. Formel der getrockneten Säure:  $C_8H_6O_{12}$ , der krystallisirten Säure:  $C_8H_6O_{12} + 2H_2O$ . Die Säure ist wahrscheinlich zweibasisch und das Hydrat der trockenen Säure dann  $2H_2O \cdot C_8H_4O_{10}$ . Die trockene Säure ist isomer mit der Weinsäure. Sie besteht aus zwei optisch und krystallographisch verschiedenartigen Säuren (s. unten S. 984). Die Traubensäure ward 1822 bis 1824 von Kestner<sup>5)</sup> in Thann (in den Vogesen) bei der Fabrikation von Weinsäure erhalten, man gab ihr

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 555. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 265. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. XXXVIII, S. 361. — <sup>4)</sup> Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CII, S. 142; Chem. Centralbl. 1860, S. 848. — <sup>5)</sup> Compt. rend. T. XXIX, p. 557; T. XXXVI, p. 17; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 392; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 307; 1853 S. 422.



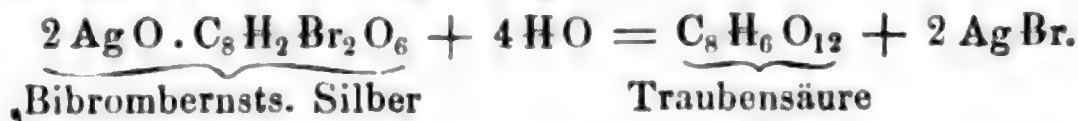
daher den Namen Vogesensäure; John <sup>1)</sup> und nach ihm Gay-Lussac <sup>2)</sup> erkannten sie als eigenthümlich, Berzelius <sup>3)</sup> fand dass sie gleiche Zusammensetzung und Sättigungscapacität mit Weinsäure habe. Später ist dann die Traubensäure besonders von Pasteur <sup>4)</sup> untersucht, der zuerst darauf aufmerksam machte, dass die optisch inactive Traubensäure sich in einzelnen Verbindungen spalte in optisch entgegengesetzt wirksame Säuren die gewöhnliche Weinsäure und die Antiweinsäure (s. unten S. 984); er zeigte ferner dass die Weinsäure sich in manchen Verbindungen in Traubensäure überführen lasse.

Die Traubensäure findet sich sehr häufig vielleicht gewöhnlich aber immer in ganz geringer Menge im rohen Weinstein, und bleibt bei Bereitung der Weinsäure als leicht löslich in der Mutterlauge zurück; zuweilen findet sie sich etwas reichlicher im Weinstein, und so erhielt Kestner sie zuerst und später Whyte in Glasgow bei Verarbeitung von Weinstein aus Neapel, Sicilien und Oporto; sie ward weiter aus Weinstein von Oesterreich, Ungarn, Suintange u. a. erhalten. Sie entsteht beim Erhitzen von Weinsäure-Aether und von weinsaurem Chinin oder Cinchonin (Pasteur), so wie bei längere Zeit fortgesetztem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure, doch geht hierbei nur ein kleiner Theil der Säure selbst bei mehrtägigem Kochen (3 Proc.) in Traubensäure über (Desaigues <sup>5)</sup>). Die Traubensäure bildet sich in gleicher Weise wie die Weinsäure aus Milchzucker durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dulcin und aus Mannit (Carlet <sup>6)</sup>), und nach Löwig <sup>7)</sup> wenn wässrige Desoxalsäure für sich oder als Desoxaläther mit Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 100° C. erhitzt wird; die Desoxalsäure zerfällt unter Aufnahme von Wasser in Traubensäure und Kohlensäure.



Die Antiweinsäure (s. S. 984) geht beim Erhitzen ihrer Verbindungen in Traubensäure über wie die Weinsäure (Pasteur).

Ob die sich bei Zersetzung von bibrombernsteinsauren Salzen bildende Säure Traubensäure ist, oder ob nur isomer damit (s. unten), müssen nähere Untersuchungen zeigen:



Die Traubensäure wird aus den Mutterlaugen von der Weinsäurefabrikation erhalten; diese Lagen werden mit Kreide gesättigt, worauf der abgeschiedene unlösliche traubensaure Kalk mit Schwefelsäure zer-

<sup>1)</sup> Dessen Handwörterb. d. Chem. Bd. IV, S. 125. — <sup>2)</sup> Journ. de chim. méd. (1828) T. II, p. 335; Schweigger's Journ. Bd. XLVIII, S. 38. — <sup>3)</sup> Dessen Jahresber. Bd. XI, S. 219. — <sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 442, T. XXXVIII, p. 56, 99; Compt. rend. T. XXVIII, p. 477; T. XXIX, p. 297; T. XXXVI, p. 19, 37, 162; T. XXXVII, p. 162; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 164; Bd. LXXXVIII, S. 211; Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 88; Bd. LX, S. 134; Pharm. Centralbl. 1853, S. 92 u. 613; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849 S. 127 u. 307; 1853 S. 417 u. 422. — <sup>5)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 495. — <sup>6)</sup> Journ. de chim. méd. [4.] T. VI, p. 521; Compt. rend. T. LI, p. 137; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 143; Chem. Centralbl. 1860 S. 765; Jahresber. v. Kopp 1860, S. 249; Compt. rend. T. LIII, p. 343; Chem. Centralbl. 1862, S. 544. — <sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 3; Chem. Centralbl. 1861, S. 842.

setzt wird wie bei der Fabrikation von Weinsäure oder Citronensäure; beim Abdampfen scheidet sich die Traubensäure in kleinen weissen nadel-förmigen Krystallen auf den grösseren durchsichtigen Krystallen der Weinsäure ab; durch Umkrystallisiren wird die Säure leicht gereinigt.

Wird weinsaures Cinchonin in einer zugeschmolzenen Glasröhre ganz langsam auf etwa 170°C. erhitzt und bei dieser Temperatur 5 bis 6 Stunden erhalten, so geht das Cinchonin allmählig in Cinchonicin und Cinchonidin über, und ein Theil der Weinsäure wandelt sich in Traubensäure um; die so erhaltene schwarze harzartige Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, und das Filtrat mit überschüssigem Chlorcalcium gefällt; aus dem Niederschlag von traubensaurem Kalk wird durch Schwefelsäure die Traubensäure abgeschieden (Pasteur).

Erhitzt man 5 bis 6 Grm. Desoxaläther mit 100 bis 120 Grm. Wasser und etwas Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre 8 Stunden in einem siedenden Wasserbade, so wird der Aether fast vollständig zersetzt, beim Oeffnen der Röhre entweicht Kohlensäure, und nach Abscheidung der Schwefelsäure durch Baryt und Abdampfen krystallisiert Traubensäure (Löwig).

Wird bibrombernsteinsaurer Kalk gekocht unter Zusatz von Kalkwasser, um die auftretende saure Reaction aufzuheben, so scheidet sich bald ein weisses krystallinisches Pulver aus von traubensaurem Kalk, während ein leicht lösliches Kalksalz in der Mutterlauge bleibt (Kekulé<sup>1)</sup>). Wird dibrombernsteinsaures Silber mit Wasser gekocht, so zersetzt es sich, es scheidet sich Bromsilber ab, während sich Kohlensäure entwickelt; wenn bei fortgesetztem Kochen sich keine Kohlensäure mehr zeigt, so wird die Flüssigkeit filtrirt, etwa noch vorhandenes Silber durch Salzsäure abgeschieden, und das Filtrat verdampft, es krystallisiert dann Traubensäure, welche mittelst Alkohol von einer syrupartigen Flüssigkeit getrennt wird; die letztere scheint Pyrotraubensäure zu sein, entstanden aus Traubensäure unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser (Perkin und Duppá<sup>2</sup>).

Die aus bibrombernsteinsaurem Silber als Kalksalz dargestellte Säure hielten Perkin und Duppá der Zusammensetzung nach für Weinsäure; Pasteur erklärt sie, da sie optisch unwirksam ist, für Traubensäure.

Nach Kekulé<sup>3</sup>) zeigt diese Säure wohl das gleiche optische Verhalten wie die Traubensäure, aber das Kalksalz derselben hat einen anderen Wassergehalt und eine andere Krystallform als das Kalksalz der Traubensäure, daher es noch zweifelhaft ist, ob beide wirklich identisch sind.

Die Traubensäure krystallisiert aus der wässerigen Lösung in farblosen durchsichtigen Säulen des triklinometrischen Systems von 1,75 specif. Gewicht, die Krystalle sind von de la Provostaye<sup>4</sup>) näher bestimmt. Die Krystalle lösen sich in 5,7 kaltem Wasser; sie lösen sich wenig in einer concentrirten Lösung von Weinsäure, sie sind in 48 Thln. Alko-

<sup>1</sup>) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 124; Supplbd. Bd. I, S. 375. —

<sup>2</sup>) Ebend. Bd. CXVII, S. 132; Répert. de chim. pure T. II, p. 421. — <sup>3</sup>) Ibid. p. 419; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 484; Erlenm. Zeitschrift 1861, S. 303. Nach den neuesten Untersuchungen ist diese aus Bibrombernsteinsäure erhaltene Säure allerdings optisch unwirksam wie Traubensäure, sie lässt sich aber nicht wie diese in zwei optisch entgegengesetzte Säuren spalten; sie ist daher nicht identisch mit Traubensäure, sondern eine eigenthümliche optisch indifferente Säure (s. unter Weinsäure). — <sup>4</sup>) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 133.

hol von 0,809 specif. Gewicht löslich. Die Lösung wirkt nicht auf polarisirtes Licht. Die Kystalle sind an gewöhnlicher Luft beständig, in warmer Luft werden sie trübe und verwittern, bei 100° C. verlieren sie alles Krystallwasser. Bei etwa 200° C. wird die Säure noch nicht weiter verändert, beim stärkeren Erhitzen schmilzt die trockene Traubensäure aber und erleidet Umänderungen, welche noch unvollständig studirt sind. Nach Gerhardt und Laurent<sup>1)</sup> giebt die trockene Traubensäure nur bis zum Schmelzen erhitzt ohne Wasser zu verlieren eine der Metaweinsäure ähnliche oder vielleicht damit identische Säure; das saure Ammoniaksalz dieser Säure zeigt sich unter dem Mikroskop von dem der Traubensäure wesentlich verschieden. Bei stärkerem Erhitzen giebt die geschmolzene Traubensäure nach Fremy ähnlich wie die Weinsteinsäure allmähig Wasser ab, und geht dabei stufenweise in Paratartralsäure und Paratartrelsäure über. Später bildet sich dann Traubensäureanhydrid.

Die Paratartralsäure soll nach Fremy  $3 \text{HO} \cdot \text{C}_{16} \text{H}_8 \text{O}_{20}$  sein, und an der Luft zerfließen. Die Paratartrelsäure soll  $\text{HO} \cdot \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$  sein; das Traubensäureanhydrid  $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$  dem Weinsäureanhydrid isomer und ähnlich und giebt wie dieses mit Wasser eine Gallerte, und geht dadurch, wie die Paratartralsäure und Paratartrelsäure, allmähig wieder in Traubensäurehydrat über (Fremy<sup>2)</sup>).

Bei der trockenen Destillation wird die Traubensäure zersetzt, es bilden sich dieselben Producte wie bei der trockenen Destillation von Weinsäure, namentlich Brenztraubensäure (s. 1. Aufl. Bd. II, 2, S. 432), Brenzweinsäure (s. Bd. II, 2, S. 440), Kohlensäure und Wasser.

Die Traubensäure wirkt leicht reducirend auf Metalloxyde. Mit 8 Thln. Bleihyperoxyd zusammengerieben, erhitzt sie sich bis zum Entzünden (Böttger); mit Wasser und Bleihyperoxyd oder Braunstein, ohne oder mit Zusatz von Schwefelsäure, giebt sie Kohlensäure und Ameisensäure (Perzoz, nach Walchner Essigsäure), sie reducirt die in Säure gelösten Oxyde von Silber oder Gold und auch die Chromsäure.

Wird entwässerte Traubensäure fein zerrieben in lauwarmem Monohydrat von Salpetersäure gelöst, die Lösung sogleich abgegossen und mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich nach Desaignes<sup>3)</sup> Nitrotraubensäure ab als eine nach dem Trocknen weisse leichte lockere seidenartige Masse, welche in lauem Wasser gelöst bei 0° C. in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt; sie löst sich in absolutem Alkohol, und krystallisirt beim Verdunsten; diese Lösung wirkt nicht auf das polarisirte Licht und wird durch basisch-essigsames Blei gefällt.

Die wässrige Lösung der Nitrotraubensäure zersetzt sich bald unter Gasentwicklung, wobei sich wie aus Nitroweinsäure auch Tartronsäure bildet. Das nitrotraubensaure Ammoniak giebt mit Schwefelammonium wieder Traubensäure.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Traubensäure wie die Weinsäure in Oxalsäure und Essigsäure.

Die optisch unwirksame Traubensäure ist, wie Pasteur zuerst

<sup>1)</sup> Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1848, p. 1, 97. 1850, p. 419; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 360; Jahresber. 1847, S. 508; 1850 S. 379; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 359. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXVIII, p. 378; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 107; Bd. XXIX, S. 161, Bd. LXXVIII, S. 297. — <sup>3)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXXII, p. 46.



zeigte, eine Verbindung von zwei optisch verschiedenen und entgegengesetzten Säuren. Lässt man traubensaures Natron-Ammoniumoxyd oder Natron-Kali krystallisiren, so haben alle Krystalle gleiche Zusammensetzung, aber die eine Hälfte zeigt eine andere Krystallform als die andere, und zwar zeigt sich hier eine nicht congruente Hemiëdrie, so dass die beiden Krystallformen sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sammelt man die gleichartigen Krystalle für sich und zersetzt das Salz, so bekommt man aus jeder der beiden Krystallformen eine eigenthümliche Säure, welche Säure von Pasteur<sup>1)</sup> entdeckt, und nach ihrem optischen Verhalten als rechtsdrehende und linksdrehende Wein- oder Traubensäure bezeichnet sind. Eine gleiche Trennung erhält man durch Krystallisation von traubensaurem Cinchonicin oder Chinicin, indem bei den ersten Basen zuerst hauptsächlich nur linksdrehendes Salz krystallisirt, und das rechtsdrehende grösstentheils in der Mutterlauge bleibt, während beim Chininsalz das Salz der rechtsdrehenden Säure hauptsächlich zuerst krystallisirt (Pasteur).

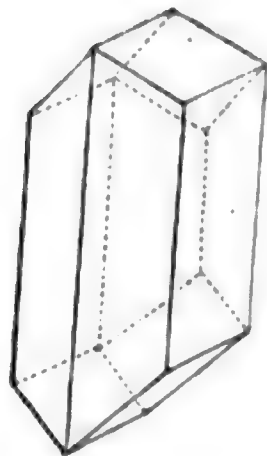
#### Die rechtsdrehende Traubensäure.

*Acide dextroracémique*, zeigt nun vollständig die optischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der gewöhnlichen Weinsäure, und muss also mit dieser als identisch angesehen werden.

#### Die linksdrehende Traubensäure

*Acide lévroracémique*, weil sie mit Weinsäure zusammen die Traubensäure bildet als Antiweinsäure, Antitartarsäure bezeichnet, lässt sich aus dem Natron-Ammoniaksalz abscheiden, wenn man es zuerst mit essigsaurem Baryt oder Blei fällt und den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure zersetzt; beim langsamen Verdampfen krystallisirt die Säure von derselben Zusammensetzung wie die Weinsäure  $C_8H_6O_{12}$  in grossen durchsichtigen rhombischen Prismen, welche die gleiche Krystallform besitzen wie die rechtsdrehende Weinsäure; aber während bei dieser sich häufig die vorderen Ecken durch Flächen des klinodiagonalen Doma ( $P\infty$ ) abgestumpft sind, zeigen

Fig. 95.



sich bei der Antiweinsäure nur die hinteren Ecken abgestumpft, so dass hier nicht congruente hemiëdrische Combinationen sind. Wenn man daher die Weinsäurekrystalle so stellt, dass die hemiëdrischen Flächen rechts am Krystalle sich zeigen, so werden bei gleicher Stellung des Krystalls von Antiweinsäure die hemiëdrischen Flächen links auftreten. Ein anderer Unterschied zwischen der Weinsäure und Antiweinsäure liegt in ihrem optischen Verhalten, indem die letztere den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark links dreht wie die Weinsäure rechts, so dass gleiche Gewichtsmengen beider Säuren sich optisch neutralisiren, daher unwirksam erscheinen, wie sich

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 242; T. XXVIII, p. 56, 99; Compt. rend. T. XXVIII, p. 477; T. XXIX, p. 297, 433.

das in der Traubensäure, der Verbindung der beiden optisch verschiedenen Säuren, zeigt.

Die Antiweinsäurekrystalle sind wie die der Weinsäure thermoelektrisch; es zeigt sich hier aber der Unterschied, dass beim Erkalten der erwärmten Krystalle die positive Elektricität immer an der Seite des Krystalls auftritt, an welcher die hemiëdrischen Flächen sind.

In den übrigen physikalischen Beziehungen in specifischem Gewicht, Doppelbrechung, Löslichkeit u. s. w. unterscheidet die Antiweinsäure sich nicht von der Weinsäure, auch das chemische Verhalten ist im Wesentlichen durchaus übereinstimmend, nur soll die Antiweinsäure durch Schimmelbildung weniger leicht zerstört werden als die Weinsäure; wurden die Sporen von *Penicillium glaucum* in einer Lösung von traubensaurem Ammoniak (nach Zusatz einer Spur von phosphorsaurem Salz) gebracht, so verschwand indem sich die Pflanze entwickelte die Weinsäure, während nur Antiweinsäure in der Lösung blieb. Aehnliche Zersetzung bewirkt Bierhefe in traubensaurem Ammoniak, es wird hier zunächst nur die Weinsäure zerstört (Pasteur<sup>1)</sup>).

Eigenthümlich ist das Verhalten der Weinsäure (gewöhnliche oder aus Traubensäure dargestellte) und Antiweinsäure gegen einander; mischt man beide Säuren zu gleichen Quantitäten in concentrirter Lösung mit einander, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und beim Erkalten krystallisirt Traubensäure, welche dann nicht mehr die Krystallform noch das elektrische und optische Verhalten der Bestandtheile zeigt; danach sieht man die Traubensäure als eine Verbindung von Weinsäure und Antiweinsäure an.

Die antiweinsäuren Salze unterscheiden sich von den weinsäuren Salzen im Wesentlichen nur durch die bei der freien Säure angegebenen physikalischen Verhältnisse durch das Drehungsvermögen (sie drehen den Lichtstrahl genau so stark links, wie die weinsäuren Salze rechts), durch das thermoelektrische Verhalten, und durch die bei den Krystallen an den entgegengesetzten Seiten auftretenden Hemiëdrien, während sonst die antiweinsäuren Salze in Zusammensetzung, specifischem Gewicht, doppelter Strahlenbrechung und Löslichkeit mit den weinsäuren übereinstimmen. Gleiche Theile weinsaurer und antiweinsaurer Salze derselben Basis verbinden sich sogleich zu traubensaurem Salz. Die antiweinsäuren Alkalien fallen wie die weinsäuren Alkalien die Kalksalze; freie Antiweinsäure oder freie Weinsäure fällt sie nicht (während freie Traubensäure sie fällt). Das antiweinsäure Cinchonin ist weniger leicht löslich als das weinsäure Salz; während weinsäures Cinchonin weniger leicht sich löst, als das antiweinsäure Salz (Pasteur). Die antiweinsäuren Salze sind von Pasteur untersucht.

Antiweinsäures Ammoniumoxyd,  $2\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ , krystallisirt wie das weinsäure Salz, nur mit entgegengesetzten hemiëdrischen Flächen. Aus einer stark mit Ammoniak versetzten Lösung krystallisirt das Salz zuweilen in Tetraëdern.

Antiweinsäures Antimonoxyd - Ammoniumoxyd giebt beim Abdampfen seiner Lösung zuerst Tetraëder später bilden sich gerade rhombische Säulen.

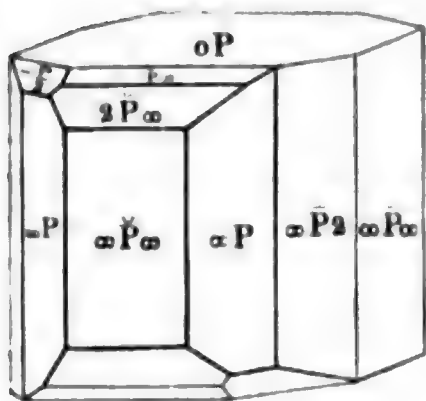
Antiweinsäures Antimonoxyd-Kali. Wasserhelle glänzende Krystalle vom Ansehen des Brechweinsteins.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. LI, p. 298; Jahresber. v. Kopp 1860. S. 250.

Antiweinsaurer Kalk,  $2 \text{CaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Fällen von antiweinsaurem Alkali in kleinen glänzenden harten geraden rhombischen Säulen erhalten, die durch hemiëdrische Abstumpfungen zuweilen in Octaëder übergehen. Sie zeigen die Löslichkeit des weinsauren Kalks; die Lösung des antiweinsauren Kalks in Salzsäure polarisirt ebenso stark rechts wie die gleiche Lösung des weinsauren Kalks links dreht.

Antiweinsaures Natron-Ammoniumoxyd. Das Salz wird durch Krystallisiren von traubensaurem Natron-Ammoniak erhalten; die hemiëdrischen Flächen  $\frac{P}{2}$  (Fig. 96) finden sich bei

Fig. 96.



dem antiweinsauren Salze links, während sie bei dem weinsauren Doppelsalz rechts sind. Die Krystalle haben ein specif. Gewicht von 1,576 und lösen sich in 3,74 Wasser von  $0^\circ\text{C}$ ., wie das weinsaure Salz.

Antiweinsaures Natron-Kali lässt sich direct aus Antiweinsäure, oder wie das vorhergehende Doppelsalz aus Traubensäure darstellen, nur scheidet letztere bei diesem Doppelsalz sich nicht so leicht wie bei dem vorigen in Weinsäure und Antiweinsäure. Das antiweinsaure Natron-Kali ist isomorph mit dem Natron-Ammoniumsalze.

Fe.

Traubensaure Salze. Die Traubensäure ist eine starke Säure, sie ward früher als einbasisch angesehen, weil man ein Doppelsalz von Natron und Kali zuerst nicht darstellen konnte; die Salze wurden daher als  $\text{RO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5$  bezeichnet; wir müssen diese Säure jetzt als zweibasisch bezeichnen, und haben dann zwei Reihen Salze: neutrale Salze:  $2 \text{RO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  oder  $\left( \begin{smallmatrix} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{O}_4$ , und saure Salze:  $\text{RO} \cdot \text{HO} \cdot$

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  oder  $\left( \begin{smallmatrix} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8 \\ \text{H} \cdot \text{R} \end{smallmatrix} \right) \text{O}_4$ . Die traubensauren Salze werden durch Sättigen der Basen oder deren Salze mit flüchtigen Säuren (Kohlensäure, Essigsäure) erhalten; sie bilden sich auch durch Vereinigung weinsauren und antiweinsauren Salze (s. S. 985). Sie haben die gleiche Zusammensetzung wie die weinsauren Salze, sie haben die ähnliche Krystallform, zeigen aber nie hemiëdrische Flächen wie diese. In den Eigenschaften, Löslichkeit u. s. w., zeigen die traubensauren Salze die grösste Aehnlichkeit mit den weinsauren Salzen, in physikalischer Beziehung zeigen sie sich ausser in Krystallform nur darin unterschieden, dass sie nicht thermoelektrisch sind, und unzersetzt kein Polarisationsvermögen haben (s. unter Weinsäure und Antiweinsäure S. 985).

Die traubensauren Salze krystallisiren aus ihren Lösungen unverändert, und bilden Krystalle, die sich wohl in der Grösse aber nicht in der Form noch in physikalischen oder chemischen Eigenschaften unterscheiden. Nur die Doppelsalze der Säure mit Natron-Ammoniumoxyd oder Natron-Kali verhalten sich hier anders; beim Verdampfen von Lösungen dieser Doppelsalze spaltet die Säure sich leicht, und man erhält zwei verschiedenartige Doppelsalze, weinsaures und antiweinsaures Salz, die sich durch Krystallformen und optisches Verhalten untereinander



der und von den traubensauren Salzen unterscheiden (s. S. 985), welche Erscheinung von Pasteur zuerst beobachtet ist. In chemischer Beziehung zeigen die traubensauren Salze die grösste Aehnlichkeit mit den weinsauren Salzen.

Die neutralen traubensauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die sauren Salze schwer löslich.

Die Verbindungen der Traubensäure mit den übrigen Basen sind in Wasser wenig löslich, sie lösen sich meistens auch wenig in wässriger Traubensäure oder Essigsäure, leicht in Mineralsäuren; die sauren Lösungen werden durch überschüssiges reines oder kohlen-saures Alkali häufig nicht gefällt. Die traubensauren Salze zeigen grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten mit den weinsauren Salzen; sie unterscheiden sich besonders durch das Verhalten der Kalksalze, indem der traubensaure Kalk viel weniger löslich ist als der weinsaure. Freie Traubensäure und traubensaure Alkalien fallen daher den gelösten schwefelsauren Kalk, (Weinsäure so wie Antiweinsäure oder ihre Salze geben keinen Niederschlag); der Niederschlag löst sich nicht in Traubensäure oder Essigsäure aber leicht in Salzsäure, Ammoniak fällt es aus dieser Lösung sogleich wieder (Unterschied von Weinsäure). Die in Wasser unlöslichen traubensauren Salze lösen sich zum Theil in kaustischem Kali; sie bilden zum Theil auch mit den Alkalien Doppelsalze. Viele traubensaure Salze enthalten Krystallwasser, was zum Theil erst bei 200° C. vollständig entweicht.

Die Krystallformen der traubensauren Salze sind von Dr. J. Müller<sup>1)</sup> und von de la Provostaye<sup>2)</sup> untersucht.

Die traubensauren Salze sind zum Theil von Gmelin, Walchner und Berzelius untersucht, hauptsächlich und zuerst ausführlich von Fresenius<sup>3)</sup>.

**Traubensaures Aethyloxyd.** Dieser Aether soll sich beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Traubensäure mit Salzsäuregas bilden; er soll flüssig sein, sich in allen Verhältnissen im Wasser lösen und durch Destillation zersetzt werden (Demondesier<sup>4)</sup>).

**Traubensaures Aethyloxyd, saures, Aethertraubensäure,** bildet sich beim Erhitzen von Traubensäure mit Alkohol; diese Säure und einige Salze sind von Guérin-Varry<sup>5)</sup> untersucht (s. Aethertraubensäure und Aethertraubensaure Salze Bd. I, S. 263).

**Traubensaures Ammoniumoxyd, 1. neutrales, 2 NH<sub>4</sub>O . C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.** Beim Verdampfen der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Säure efflorescirt ein Theil des Salzes, während ein Theil sich in regelmässigen durchsichtigen rhombischen Säulen absetzt. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol; sie werden an der Luft besonders in der Wärme leicht trübe unter Verlust von Ammoniak. Säure fällen aus der wässrigen Lösung saures Salz. Das gelöste Ammoniaksalz lässt sich durch Hefe in Gährung versetzen, nach Vollendung der Gährung enthält die Lösung nur noch antiweinsaures Ammoniak (Pasteur s. S. 985).

**2. Zweifach-saures Salz: NH<sub>4</sub>O . HO . C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.** Wird eine

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 3. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 133. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 1. — <sup>4)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 515. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 70; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 245.

heisse wässrige Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Aequivalent Traubensäure versetzt, so scheidet sich saures Salz ab, beim raschen Erkalten in kleinen Krystallnadeln und Plättchen, beim langsameren Erkalten in grösseren monoklinometrischen Krystallen, welche durch Vorherrschen der schiefen Endfläche oft tafelförmig werden. Das Salz ist stark sauer, luftbeständig, es löst sich in 100 Thln. Wasser von 20° C., leichter in kochendem Wasser; in Alkohol ist es unlöslich; Mineralsäuren lösen es ziemlich leicht.

**Traubensäure-Arsenige Säure-Ammoniumoxyd:**  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{AsO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{HO}$ . Die arsenige Säure verhält sich gegen die sauren Alkalisalze der Traubensäure (wie auch gegen die der Weinsäure) wie eine schwache Base, ähnlich wie Antimonoxyd und Borsäure. Ein Doppelsalz bildet sich beim Digeriren von arseniger Säure mit einer Lösung von saurem traubensauren Ammoniak, oder wenn man zu einer kochenden Lösung von 1 At. neutralem traubensauren Ammoniak nach und nach abwechselnd arsenige Säure und 1 At. Traubensäure (2 At. Arsenik auf 1 At. der letzten) zusetzt und anhaltend kocht; man dampft das Filtrat ab, und erkaltet zum Krystallisiren. Das Doppelsalz bildet sich immer nur in geringer Menge; es bildet grosse schnell verwitternde Krystalle; sie lösen sich in 10,6 Thln. Wasser von 15° C.; die wässrige Lösung zerfällt beim Abdampfen in saures traubensaures Ammoniumoxyd das sich abscheidet, während arsenige Säure gelöst bleibt. Die Krystalle des Doppelsalzes verlieren bei 100° C. Wasser und Ammoniak (Werther <sup>1</sup>).

Traubensaures Antimonoxyd verhält sich wie weinsaures Salz.

**Traubensaures Antimonoxyd-Kali:**  $\text{SbO}_3 \cdot \text{KO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{HO}$  (lufttrocken). Das Salz bildet sich beim Kochen des sauren Ammoniumoxydsalzes mit Antimonoxyd, es krystallisirt in zarten Nadeln oder in rhombischen mit 4 Flächen eines Octaëders zugespitzten durchsichtigen Säulen (de la Provostaye). Die Krystalle lösen sich in Wasser; sie werden in der Wärme undurchsichtig; sie verlieren bei 100° C. alles Krystallwasser; die trockenen Krystalle verlieren dann bei 260° C., ohne sich zu schwärzen, noch 5,5 Procent Wasser, wie der gewöhnliche Brechweinstein (Liebig <sup>2</sup>) (Vergl. d. gen. Art. 2te Aufl. Bd. II, 2, S. 375).

**Traubensaurer Baryt, neutraler,**  $2\text{BaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} (+ 5\text{HO})$ , wird durch Fällen von Traubensäure mit Barytwasser oder essigsau-rem Baryt erhalten, so wie durch Fällen von neutralem traubensauren Alkali mit Chlorbarium. Aus heissen Lösungen erhält man wasserfreies Salz als weisses wenig krystallinisches Pulver; aus kalten Lösungen scheidet sich das Salz  $2\text{BaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 5\text{HO}$  als ein schwerer aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ab. Das Salz löst sich nicht in kaltem und nur in 200 Thln. kochendem Wasser; es löst sich nicht in kaustischem Kali oder in Essigsäure, aber leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, aus welcher Lösung es durch Ammoniak erst nach einiger Zeit gefällt wird; es löst sich auch in wässriger Traubensäure ohne ein saures Salz zu bilden. Die wasserhaltenden Krystalle verlieren bei 200° C. alles Krystallwasser. Das Barytsalz löst sich besonders frisch gefällt in wässriger Traubensäure, es scheidet

<sup>1</sup>) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 408; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 307. — <sup>2</sup>) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 134.

sich aber immer nur neutrales Salz ab. Ein Doppelsalz der Traubensäure mit Kali und Baryt konnte nicht dargestellt werden (Fresenius).

**Traubensaures Bleioxyd:**  $2\text{PbO.C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ . Wird eine kochende wässerige Lösung von Traubensäure mit essigsaurem Blei versetzt, so schlägt sich sogleich das Salz als ein weisses Krystallmehl nieder, oder bei vorherrschender Traubensäure scheidet es sich beim Erkalten in Krystallrinden ab. Das getrocknete Salz ist weiss, hat ein spezifisches Gewicht von 2,53 (viel geringer als das des weinsauren Salzes (H. Rose); es löst sich wenig in Wasser, Traubensäure löst es kaum stärker, dagegen löst es leicht in Salpetersäure wie in Kali und Ammoniak (Fresenius).

**Traubensaures Ceroxydul** wird durch Fällen von essigsaurem Ceroxydul mit freier Traubensäure oder von Cerehlorür mit traubensaurem Alkali erhalten; es ist ein weisser in überschüssiger Traubensäure leicht löslicher Niederschlag (Beringer).

**Traubensaures Chromoxyd.** Chromoxydhydrat löst sich in wässeriger Traubensäure, und die sehr saure violette Lösung giebt beim Abdampfen eine krystallinische violette Masse, deren wässerige Lösung durch Alkohol gefällt wird; es scheidet sich ein violetter nach dem Trocknen fast schwarzer Niederschlag ab, der sich in Wasser nicht löst, auf Zusatz von Traubensäure aber gelöst wird (Fresenius).

Wird gelöstes saures chromsaures Kali mit Traubensäure versetzt erhitzt, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure, und beim Abdampfen der dunkelgrünen Flüssigkeit bleibt eine schwärzliche nicht krystallinische zerreibliche in Wasser lösliche Masse zurück, vielleicht ein Doppelsalz von Chromoxyd und Kali (Fresenius).

**Traubensaures Eisenoxyd.** Wird wässerige Traubensäure mit überschüssigem Eisenoxydhydrat digerirt, so bildet sich ein unlösliches basisches Salz; beim Verdampfen der braunrothen Lösung scheidet sich noch etwas basisches Salz ab, und das Filtrat hinterlässt beim Eintrocknen eine gummiartige braune leicht zerreibliche Masse; sie ist in Wasser leicht löslich; Weingeist fällt das Salz aus dieser Lösung vollständig. Die wässerige Lösung wird von Blutlaugensalz, aber nicht von reinen oder kohlen-sauren Alkalien gefällt (Fresenius).

**Traubensaures Eisenoxydul** bildet sich beim Auflösen von Eisen in wässeriger Traubensäure und krystallisirt in weissen Nadeln (Walchner<sup>1</sup>). Wird ein kochendes Gemenge von traubensaurem und essigsaurem Kali mit gelöstem Eisenvitriol versetzt, so fällt weisses Eisenoxydulsalz nieder, das im Vacuum zu einem gelblichweissen Pulver eintrocknet. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, es löst sich leicht in Säuren, auch in Essigsäure und Traubensäure, sowie in Kali oder Ammoniak; die sauren Lösungen des Salzes werden daher nicht durch Alkalien, noch die alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt. An der Luft oxydirt das Salz sich schnell und wird grün und braun (Fresenius).

**Traubensaures Kadmiumoxyd,**  $2\text{CdO.C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ , wird erhalten, wenn man kohlen-saures Kadmium in eine warme wässerige Lösung von Traubensäure allmählig einträgt; es scheidet sich als körnig krystallinisches Pulver ab, das in Wasser und Weingeist unlöslich ist, und auch in wässeriger Traubensäure sich nur wenig löst (Schiff).

<sup>1</sup>) Schweigg. Journ. Bd. XLIX, S. 289.



**Traubensaures Kali.** 1) **neutrales Salz:**  $2\text{KO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Die mit Kali gesättigte Lösung der Traubensäure giebt beim raschen Abdampfen das Salz als Kruste, beim langsamen Verdunsten bilden sich grosse durchsichtige harte rhombische Säulen (Pasteur), sie schmecken kühlend salzig, sind luftbeständig, lösen sich in 0,97 Wasser von  $25^\circ\text{C}$ .; die Krystalle werden bei  $100^\circ\text{C}$ . getrocknet wasserfrei.

2) **Saures Salz,**  $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ , scheidet sich aus neutraler Lösung auf Zusatz von Säuren ab, und fällt aus einer concentrirten Lösung von Chlorkalium auf Zusatz von Traubensäure nieder. Man erhält es, wenn 1 Thl. Traubensäure mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und dann noch 1 Thl. Traubensäure zugesetzt wird. Das Salz bildet vierseitige Tafeln von saurem Geschmack; es löst sich in 180 Thln. Wasser von  $19^\circ\text{C}$ ., in 139 Thln. von  $25^\circ\text{C}$ . und in 14,3 Thln. von  $100^\circ\text{C}$ .; es löst sich leicht in Mineralsäuren, ist aber unlöslich in Alkohol. Das Salz verliert auch bei  $100^\circ\text{C}$ . nichts am Gewicht.

**Traubensaures Kali-Ammoniumoxyd.** Aus einer gemischten Lösung beider Salze krystallisiren meistens Gemenge. Nach Pasteur krystallisirt das Doppelsalz schwierig und in längs gestreiften rectangulären Nadeln.

**Traubensäure-Kali-Arsenige Säure:**  $\text{KO} \cdot \text{AsO}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht eine verdünnte Lösung von 1 At. neutralem traubensauren Kali unter allmähigem und abwechselndem Zusatz von 2 At. arseniger Säure und 1 At. Traubensäure. Die nicht zu stark eingekochte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten zuerst saures traubensaures Kali ab, worauf später das Doppelsalz in grossen Krystallen anschiesst. Es sind farblose perlmutterglänzende rhombische Säulen; sie lösen sich in 7,96 Wasser von  $15^\circ\text{C}$ .; beim Abdampfen der Lösung zerfällt das Salz in saures Kalisalz und freie arsenige Säure. Die Krystalle verwittern etwas; sie verlieren bei  $100^\circ\text{C}$ . etwa die Hälfte, bei  $160^\circ$  bis  $170^\circ\text{C}$ . alles Krystallwasser und werden dann erst über  $250^\circ\text{C}$ . zer setzt (Werther).

**Traubensaure Kali-Borsäure.** Eine dem französischen Borsäure-Weinstein (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 272) analoge Verbindung wird erhalten, wenn man 1 At. Borsäure und 1 At. doppelt-traubensaures Kali zusammen auflöst, und die Lösung bei  $100^\circ\text{C}$ . abdampft. Die Masse ist etwas krystallinisch weiss, leicht zerreiblich, sie wird an der Luft nicht feucht, löst sich aber leicht in Wasser, die Lösung reagirt sauer.

**Traubensaures Kali-Chromoxyd** s. Traubensaures Chromoxyd.

**Traubensaures Kali-Eisenoxyd.** Wird die durch Digestion von saurem traubensauren Kali mit Eisenoxydhydrat erhaltene Lösung abgedampft, so scheidet sich zuerst ein hellgelbes basisches Salz ab, und das Filtrat giebt beim Eindampfen eine braunschwarze körnige krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst und sich in Wasser unter Zurücklassung von basischem Salz zu einer alkalischen Flüssigkeit löst, die durch Alkalien gar nicht, und durch Ferro- oder Ferrid-cyankalium erst nach einiger Zeit gefällt wird.

Das basische Salz ist ein hellgelbes Pulver, in Wasser fast unlöslich; es löst sich in Kalilauge wie in wässerigen Säuren, auch in Traubensäure (Fresenius).

**Traubensaurer Kalk:** 1)  $2\text{CaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz bildet sich beim Sättigen von Kalkwasser mit Traubensäure; auf Zusatz

von freier Traubensäure zu Lösungen von essigsaurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Kalk oder Chlorcalcium scheidet es sich um so langsamer ab je verdünnter die Lösung; neutrales traubensaures Alkali fällt die Lösungen der Kalksalze schnell.

Das Salz wird als ein Krystallpulver oder in Krystallnadeln oder in kleinen weissen Prismen erhalten, es löst sich so wenig in Wasser, dass die wässrige Lösung nicht von Oxalsäure oder von oxalsaurem Ammoniak getrübt wird. Das Salz löst sich wenig in Essigsäure oder Traubensäure aber leicht in Salzsäure, aus dieser Lösung fällt Ammoniak das Salz wieder (Unterschied von weinsaurem Kalk). Das Salz löst sich in kalter reiner kaustischer Kalilauge; beim Erhitzen wird die Lösung trübe, beim Kochen kleisterartig, beim Erkalten wieder klar. Bei 200°C. verliert das Salz alles Krystallwasser (Fresenius).

2)  $2 \text{CaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die aus Bibrombernsteinsäure dargestellte Traubensaure giebt ein Krystallsalz, welches aus den siedenden wässrigen Lösungen sich immer in kleinen durchsichtigen würfelförmigen Krystallen von der beistehenden Zusammensetzung abscheidet. Dieses Salz hat sonst alle Eigenschaften des unter 1) beschriebenen Salzes; bei 180° bis 200° C. verliert es alles Krystallwasser. Die Lösung dieses Kalksalzes in Salzsäure giebt auf Zusatz von Ammoniak einen aus weissen prismatischen Krystallen  $2 \text{CaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8 \text{H}_2\text{O}$  bestehenden Niederschlag. Dieser Niederschlag sowie auch das trockene Salz geben aus siedendem Wasser umkrystallisiert wieder würfelförmige Krystalle mit 6 Aeq. Wasser (Kekulé<sup>1</sup>).

Ein saures traubensaures Kalksalz sowie auch Doppelsalze von Kalksalz mit Alkalisalz konnten nicht dargestellt werden (Fresenius).

Die Lösung des traubensauren Kalks in Salzsäure giebt mit Ammoniak versetzt einen Niederschlag, der basisches Salz sein soll.

Ein saures traubensaures Salz lässt sich nicht darstellen.

Traubensaures Kobaltoxydul. Beim Digeriren von frisch gefälltem Kobaltoxydulhydrat in wässriger Traubensäure bildet sich eine rothe Lösung; verdunstet man diese Flüssigkeit, oder lässt ein Gemenge von essigsaurem Kobaltoxydul mit wässriger Traubensäure an einem warmen Ort stehen, so scheidet sich das Kobaltsalz in blassröthlichen Krystallrinden aus, die sich schwer in kaltem wie in kochendem Wasser lösen; in Säuren auch in Traubensäure löst das Salz sich leicht. Das Salz löst sich auch in reiner Kalilauge; die schön veilchenblaue Flüssigkeit lässt sich ohne Zersetzung kochen, setzt aber nach einiger Zeit besonders beim Vermischen mit Wasser einen schmutzigblauen Niederschlag ab, und wird dann selbst farblos (Fresenius).

Traubensaures Kobaltoxydul-Kali bildet sich beim Digeriren von frischem Kobaltoxydulhydrat mit gelöstem saurem traubensauren Kali, die so erhaltene rothe Flüssigkeit setzt beim Verdunsten eine blassrothe Krystallrinde ab, die sich schwer in Wasser, leicht in Säuren oder Alkalien löst (Fresenius).

Traubensaures Kupferoxyd:  $2 \text{CuO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz bildet sich beim Füllen von Kupfersalz mit traubensaurem Alkali; es ist so dargestellt ein zeisiggrünes in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd Traubensäure, so scheidet sich neutrales traubensaures Kupferoxyd in kleinen vierseitigen hellblauen Nadeln ab, die sich sehr schwer in kaltem Wasser und nur etwas leichter in kochendem

Wasser lösen; selbst auf Zusatz von Traubensäure lösen sie sich nur wenig leichter, in Salzsäure sind sie leicht löslich, mit Kali übersättigt wird die Lösung blau, ohne sich selbst beim Kochen zu zersetzen. Das neutrale Kupfersalz löst sich auch in Kali oder Ammoniak. Die Krystalle des neutralen Salzes sind luftbeständig, bei 100° C. verlieren sie das Krystallwasser (Fresenius).

**Traubensaures Kupferoxyd-Kali.** Beim Kochen des sauren Kalisalzes mit hinreichend kohlensaurem Kupfer bildet sich eine neutrale himmelblaue Lösung, aus welcher sich beim Verdampfen ein Doppelsalz in amorphen häutigen Krusten absetzt, das sich schwierig in kaltem wie in kochendem Wasser löst (Fresenius). Wahrscheinlich lässt sich auch eine Natron-Kupferverbindung in ähnlicher Weise wie die Kaliverbindung darstellen (s. unten).

**Traubensaures Kupferoxydul.** Wenn wässrige Traubensäure in Berührung mit Kupfer an der Luft steht, so giebt die von dem Oxydsalz abgegossene Flüssigkeit beim Verdampfen ein in weissen rhombischen Säulen krystallisirendes in Wasser leicht lösliches Oxydulsalz (Walchner).

**Traubensaure Magnesia:**  $2\text{MgO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 10\text{HO}$ . Magnesiumsalze werden von Traubensäure auf Zusatz von reinem oder kohlensaurem Alkali gefällt; von Ammoniak erst nach einiger Zeit.

Wird überschüssige kohlensaure Magnesia mit wässriger Traubensäure erhitzt, so setzt das Filtrat beim langsamen Erkalten das Magnesiumsalz in kleinen aber sehr regelmässigen geraden rhombischen Säulen ab; beim raschen Erkalten erhält man das Salz als weisses Pulver. Das Salz löst sich in 120 Thln. Wasser von 19° C., leichter bei Siedhitze, in Alkohol ist es nicht löslich, auch nicht in Essigsäure, leichter in Mineralsäuren; die Lösung des Salzes in Kalilauge wird beim Erhitzen kleisterartig beim Erkalten wieder klar.

Die Krystalle verlieren bei 100° C. 8 Aeq., bei 200° C. alles Krystallwasser.

**Traubensaures Magnesia-Kali.** Kocht man saures traubensaures Kali mit kohlenaurer Magnesia in Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, und dampft die heiss filtrirte Lösung sogleich bei 100° C. bis fast zur Syrupsdicke ein, so gesteht die Flüssigkeit nach längerem Stehen zu einer nicht krystallinischen Masse, welche nach dem Auswaschen Kali und Magnesia enthält, aber in veränderlicher Menge je nach dem Grade des Auswaschens. Die Verbindung ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich (Fresenius).

**Traubensaures Manganoxydul:**  $2\text{MnO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{HO}$ . Beim Verdunsten einer Lösung von essigsaurem Manganoxydul mit Traubensäure scheidet sich das Salz in gelblichweissen Krystallen ab, die sich schwer in kaltem etwas leichter in heissem Wasser lösen; sie lösen sich leicht in Salzsäure; das Salz verliert bei 100° C. noch kein Krystallwasser (Fresenius).

**Traubensaures Methyloxyd; Traubensäure-Holzgeist-äther.** Der neutrale Methyläther der Traubensäure soll sich bei Behandlung der in Holzgeist gelösten Säure mit Chlorwasserstoffgas bilden, soll flüssig und in Wasser leicht löslich sein, und durch Destillation zersetzt werden (Demondesir).

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Spplbd. I, S. 377.



**Traubensaures Methyloxyd, saures, Methyloxydtraubensäure oder Methylentraubensäure,**  $C_2H_3O.HO.C_8H_4O_{10} + HO$ , bildet sich, nach Guerin-Varry, bei der Behandlung von Holzgeist mit Traubensäure (s. Methyloxydtraubensäure und Methyloxydtraubensaure Salze Bd. V, S. 270).

**Traubensaures Natron.** 1) **Neutrales Salz:**  $2NaO.C_8H_4O_{10}$ . Krystallisirt in durchsichtigen rhombischen wasserfreien Säulen, welche sich in 2,6 Wasser von 25° C. lösen, in Weingeist nicht löslich sind.

2) **Saures Salz:**  $NaO.HO.C_8H_4O_{10} + 2HO$ . Man fällt eine Lösung des neutralen Salzes nach Zusatz der nöthigen Menge Traubensäure mit Weingeist; es fällt saures Salz als krystallinisches Pulver nieder; aus Wasser krystallisirt erhält man das Salz in kleinen durchsichtigen farblosen glänzenden monoklinometrischen Prismen, deren Verticalflächen gestreift sind. Das Salz schmeckt sauer, es löst sich in 11 Thln. Wasser von 19° C., leichter in kochendem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich. Bei 100° C. verliert es das Krystallwasser (Fresenius).

**Traubensaures Natron-Ammoniumoxyd:**  $NaO.NH_4O.C_8H_4O_{10} + 2HO$ . Wird saures traubensaures Natron mit Ammoniak gesättigt, so krystallisirt weinsaures und antiweinsaures Salz neben einander, indem die optisch indifferente Traubensäure sich hier in die beiden optisch entgegengesetzt wirksamen Säuren Weinsäure und Antiweinsäure zerspaltet, wie Pasteur zuerst beobachtet (s. Antiweinsäure unter Traubensäure S. 984); die Doppelsalze der beiden Säuren haben eine ähnliche Krystallform (s. S. 985), das gleiche specifische Gewicht von 1,576, 100 Thle. Wasser von 0° C. lösen nahe 26,8 Thle. jedes der Doppelsalze.

Traubensaures Natron-Ammoniak kann also nur in Lösung bestehen, indem es sich beim Krystallisiren in weinsaures und antiweinsaures Salz zerlegt.

**Traubensaure-Natron-Arsenige Säure:**  $NaO.AsO_3.C_8H_4O_{10} + 5HO$ . Das Salz wird ähnlich wie das Kali- und Ammoniak-salz (s. S. 988 u. 990) dargestellt, es bildet sich aber leichter als diese. Man erhält grosse perlmutterglänzende luftbeständige Krystalle, die sich bei 19° C. in 14,6 Thln. Wasser lösen; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt das Salz fast vollständig wieder heraus, nur ein kleiner Theil zersetzt sich. Bei 180° C. verliert das Salz alles Krystallwasser, bei 275° C. zersetzt es sich (Werther).

**Traubensaures-Natron-Borsäure-Kali.** Werden 9 Thle. Borax und 3 Thle. saures traubensaures Kali in Wasser gelöst, und das Filtrat abgedampft, so resultirt eine weisse an der Luft schnell feucht werdende Masse, die sich dem Boraxweinstein der deutschen Pharmakopöen (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 270) ähnlich verhält (Fresenius).

Saures traubensaures Natron giebt mit Borax eine ähnliche aber noch leichter feucht werdende Masse (Fresenius).

**Traubensaures Natron-Kali:**  $NaO.KO.C_8H_4O_{10} + 8HO$ . Das Salz wird leicht erhalten wenn gleiche Aequivalente des Natron- und Kalisalzes mit einander gemengt langsam verdampft werden; diese Krystalle sind theils weinsaures theils antiweinsaures Doppelsalz, welche eine ähnliche aber nicht gleiche Krystallform haben, denn sie zeigen nicht congruente Hemiëdrien und verhalten sich daher wie Bild und Spiegelbild (s. S. 984); die Krystalle unterscheiden sich durch das verschiedenartige Polarisationsvermögen, sonst haben sie gleiche phy-

sikalische und chemische Eigenschaften. Die Krystalle lösen sich in 1,32 Wasser von 6° C., in kochendem Wasser in jedem Verhältniss; sie verwittern nur wenig in warmer Luft, schmelzen gegen 100° C. und sind bei 150° C. getrocknet wasserfrei.

Beim Krystallisiren aus Wasser unter + 8° C. krystallisirt zuweilen ein Salz  $\text{NaO.KO.C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 6\text{HO}$ .

Das traubensaure Natron-Kali existirt wie das Natron-Ammoniaksalz demnach unverändert nur in gelöster Form; beim Krystallisiren bilden sich wenigstens gewöhnlich Doppelsalze der chemisch ähnlichen Weinsäure und Antiweinsäure. Delffs<sup>1)</sup> hat nach seiner Angabe dagegen ein Doppelsalz  $\text{NaO.KO.C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 9\text{HO}$  erhalten, welches die Polarisationssebene nicht drehte. Es bleibt hier unentschieden, ob diese Krystalle wirklich unzerlegte Traubensäure enthielten, oder ob ein Gemenge von weinsaurem und antiweinsaurem Salz zu gleichen Theilen in Lösung kam, wodurch dann die optische Indifferenz erst in der Lösung hervorgebracht wird.

Traubensaures Natron-Kupferoxyd, basisches,  $2\text{NaO.2CuO.C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{HO}$ . Die Lösung des durch Füllen von traubensaurem Alkali mit Kupfervitriol erhaltenen grünen Pulvers in nicht überschüssiger Natronlauge und Wasser scheidet, wenn man sie vorsichtig mit absolutem Alkohol schichtet, am Boden hellblaue Tafeln und an der Grenze der beiden Flüssigkeiten tiefblaue Nadeln ab. Die blauen Tafeln lösen sich wenig in kaltem leichter in heissem Wasser, auf Zusatz von Weingeist scheiden sie sich wieder ab. Die wässrige Lösung der Krystalle zersetzt sich beim Kochen langsam; Natronlauge zersetzt sie nicht in der Kälte, schnell beim Kochen unter Abscheidung von Kupferoxyd (Werther).

Ein anderes Doppelsalz des traubensauren Kupferoxyds bildet sich durch Lösen desselben in wässrigem kohlensauren Natron beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung, aus der dunkelblauen Flüssigkeit wird durch Abdampfen oder durch Zusatz von Weingeist ein hellblaues Pulver erhalten, das in 100 Thln. 10,8 Natron, 34,2 Kupferoxyd und 8,9 Wasser enthält, sich wenig in kaltem aber leicht in heissem Wasser löst; es scheidet sich aus der neutralen Flüssigkeit beim Abdampfen unverändert ab (Werther).

Traubensaures Nickeloxydul,  $2\text{NiO.C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 10\text{HO}$ , bildet sich beim Verdampfen einer Lösung von essigsäurem Nickeloxydul mit Traubensäure, und krystallisirt hier in schön grünen vierseitigen Nadeln, die sich schwierig selbst in kochendem Wasser lösen, durch Zusatz von Traubensäure, leichter noch von Salzsäure gelöst werden. Das Salz wird von Kalilauge mit grüner Farbe gelöst; es löst sich in heissem kohlensauren Natron in der Hitze unter Kohlensäureentwicklung; die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten (Werther).

Traubensaures Nickeloxyd-Ammoniumoxyd bildet sich beim Digeriren von kohlensaurem Nickel mit saurem traubensauren Ammoniak; die grüne Lösung scheidet beim Verdampfen grüne Flocken ab, die Ammoniak enthalten (Fresenius).

Traubensaures Quecksilberoxydul wird aus salpetersaurem Quecksilberoxydul durch Zusatz von Traubensäure als schweres

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXI, S. 804; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 380.

schneeweisses Pulver gefällt; es wird in der Sonne schnell graubraun; es löst sich nicht in Wasser oder Traubensäure, leicht in Salpetersäure; diese Lösung wird durch Ammoniak grau, durch kohlen-saures Kali in der Kälte olivengrün, beim Kochen schwarz gefällt.

**Traubensaures Silberoxyd:**  $2\text{AgO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ . Wird eine auf  $80^\circ$  oder  $85^\circ$  C. erwärmte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange mit saurem traubensauren Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in blendendweissen silberglänzenden dem polirten Silber ähnlichen Krystallschuppen ab, von 3,77 specif. Gewicht bei  $15^\circ$  C.; das Salz ist weniger löslich in Wasser als weinsaures Silber (Liebig u. Redtenbacher<sup>1)</sup>).

**Traubensaurer Strontian:**  $2\text{SrO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Traubensäure fällt das Strontianwasser wie essigsauren und salpetersauren Strontian, auch durch traubensaure Alkalien werden die Strontiansalze vollständig gefällt. Das durch Fällen erhaltene Strontiansalz besteht, wenn es sich langsam bildet oder längere Zeit unter der Flüssigkeit stand, aus weissen glänzenden Krystallnadeln, die sich wenig in kaltem und selbst in kochendem Wasser lösen; Essigsäure oder Traubensäure machen es kaum löslicher, dagegen ist es leicht in Salzsäure löslich; Ammoniak fällt es aus dieser Lösung sogleich wieder. Das Salz verliert bei  $300^\circ$  C. sein Krystallwasser (Fresenius).

Saurer traubensaurer Strontian sowie Doppelsalze von Strontiansalz mit Kali oder Natronsalt haben nicht dargestellt werden können.

**Traubensaures Thalliumoxyd,**  $2\text{TlO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ , krystallisirt in Prismen.

**Traubensaures Zinkoxyd.** Wässerige Traubensäure löst metallisches Zink unter Wasserstoffentwicklung; das Salz scheidet sich besonders beim Abdampfen in weissen in Wasser löslichen Nadeln ab (Walchner).

Wird eine Lösung von essigsaurem Zink nach Zusatz von Traubensäure abgedampft, so scheidet sich Zinksalz als eine Gallerte ab, die zu einer weissen etwas zähen Masse eintrocknet, welche sich wenig in Wasser löst, durch Zusatz von Traubensäure oder Salzsäure aber löslicher wird (Fresenius).

**Traubensaures Zinnoxidul.** Zinn löst sich langsam in wässriger Traubensäure, beim Abdampfen der Lösung bilden sich farblose Säulen, die leicht in Wasser löslich sind (Walchner). Fe.

**Traubenzucker, Krümelzucker, Glucose, Glycose, Obstzucker, Honigzucker, Stärkezucker, Harnzucker, Lumpenzucker, Rechts-Glucose** (Fruchtzucker zum Theil). Mit dem Namen „Krümelzucker“ oder „Glucose“ wird jetzt hauptsächlich die feste nur undeutliche Krystalle bildende durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht charakterisirte Zuckerart bezeichnet wie sie aus Traubensaft, Honig u. s. w. sowie durch Umwandlung von Stärke erhalten wird. Es schliessen sich dieser eigentlichen Glucose dann noch einige Zuckerarten als nahestehend an, welche sich nur in einzelnen Beziehungen namentlich im optischen Verhalten davon verschieden zeigen (s. Anhang).

Die Formel der Glucose ist krystallisirt  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; bei  $100^\circ$  C. getrocknet  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ .

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 133.



Diese Zuckerart findet sich rein oder gemengt mit ähnlichen Zuckerarten häufig im Pflanzen- wie im Thierreich, und sie lässt sich auf verschiedene Weise durch Umsetzung vieler anderer Körper darstellen.

Der Traubenzucker ward in den früheren Zeiten von dem Rohrzucker nicht unterschieden, bis Lowitz<sup>1)</sup> darauf aufmerksam machte, dass beide Körper wesentliche Unterschiede zeigten. Proust<sup>2)</sup> schlug zur Zeit der Continentsperre vor, diesen Zucker im Grossen aus Traubensaft zu gewinnen, und er glaubte dadurch den Rohrzucker ersetzen zu können. Kirchhof<sup>3)</sup> stellte zuerst Stärkezucker dar; Braconnot<sup>4)</sup> erhielt diesen Körper durch Umwandlung der Leinenfaser (Lumpenzucker). Dubrunfaut<sup>5)</sup> machte später darauf aufmerksam, dass nicht alle als Krümelzucker, Traubenzucker u. s. w. bezeichneten Körper identisch seien, sondern constant in manchen Eigenschaften besonders im optischen Verhalten und in einigen chemischen Eigenschaften differirten; danach wird jetzt von der eigentlichen rechtsdrehenden Glucose namentlich der linksdrehende Fruchtzucker (Fruchtglucose oder Levulose) und der Malzzucker oder Maltose (s. beide im Anhang S. 1015 u. 1016) unterschieden. Statt Traubenzucker nannte man die Zuckerart nach der Beschaffenheit der Krystalle Krümelzucker, später wegen des allgemeinen Vorkommens ward der Name Glucose (von  $\gamma\lambda\acute{\upsilon}\kappa\omicron\varsigma$  süß) gewählt.

Der Krümelzucker findet sich häufig im Pflanzenreich, besonders in vielen süßen Früchten, reichlich namentlich im Traubensaft, meist begleitet von anderen Zuckerarten, er überzieht oft die trockenen Früchte wie Rosinen, Pflaumen u. dergl.; er findet sich in der Manna, zuweilen als Ausschwitzung auf verschiedenen Pflanzen (z. B. auf Lindenblättern nach Langlois). Baignet<sup>6)</sup> glaubt, dass der aus Pflanzensubstanzen, namentlich aus Früchten erhaltene als Krümelzucker bezeichnete Zucker oft erst durch Umwandlung von Rohrzucker entstanden ist, und dann noch andere Zuckerarten beigemischt hält. In reichlicher Menge findet sich Glucose namentlich im harten Honig neben Rohrzucker und Levulose (s. S. 1016). Auch viele Bestandtheile des Thierkörpers enthalten im normalen Zustande Krümelzucker in geringer Menge, so die Leber und andere Gewebe, das Blut, Chylus, das Hühnerei im Dotter wie im Eiweiss, die Amnios- und Allontoisflüssigkeit, der menschliche Harn auch im gesunden Zustande, und selbst der Harn von ausschliesslich mit Fleisch gefütterten Thieren; in reichlicher Menge findet sich Traubenzucker im Harn bei *Diabetes mellitus* (bis zu 8 und 10 Proc., so dass der in 24 Stunden gelassene Harn selbst über 500 Grm. Zucker enthält). In gepaarten Verbindungen findet sich Glucose häufig besonders im Pflanzenreich in den sogenannten Glucosiden z. B. Amygdalin, Salicin, Galläpfelgerbsäure u. a. m., welche Körper dann bei ihrer Zersetzung Glucose oder Zersetzungsproducte derselben geben.

Glucose bildet sich auf mannigfache Weise durch Umsetzung anderer Körper aus dem Pflanzen- wie aus dem Thierreich, so aus Rohrzucker und anderen Zuckerarten wie Trehalose, Melizitose u. a., nach Berthelot aus Mannit, aus den Pektinsubstanzen aus Stärkmehl, Dextrin, Gummi, aus Glycogen, Chitin, Paramylum, Tunicin u. a. m., nach Gerhardt auch aus Thierleim.

1) Crell's Annal. 1792, Bd. I, S. 218 u. 845. — 2) Annal. de chim. T. LVII, p. 131 et 228. — 3) Schweigg. Journ. Bd. XIV, S. 389. — 4) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XII, p. 181. — 5) Compt. rend. T. XLII, p. 228; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 422. — 6) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 270.

Diese Umwandlung erfolgt zum Theil durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von Diastase, Kleber, Hefe, Speichel und anderen Stickstoffverbindungen. Cellulose, Tunicin, Chitin und andere werden durch vorangehende Einwirkung von Schwefelsäurehydrat, concentrirter Salzsäure oder Chlorzink so verändert, dass sie beim Kochen nach Zusatz von Wasser Glucose liefern. Mannit und Glycerin geben unter gewissen Umständen so beim Gähren in Berührung mit Testikeln Glucose (Berthelot). Eigenthümlich ist die Bildung dieser Zuckerart aus Dulcit mittelst Salpetersäure (Carlet), und bei der Zersetzung von Oxalsäureäther mittelst Natriumamalgam (Löwig).

Zur Darstellung von Krümelzucker lässt sich der weisse körnige Honig zweckmässig anwenden; man vertheilt diesen in kaltem Alkohol, der den unkrystallisirbaren Zucker löst, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol ab, presst ihn, und löst ihn dann in heissem Alkohol oder Wasser nöthigenfalls mit Zusatz von Thierkohle; beim Erkalten des Filtrats krystallisirt der Zucker in weissen krümeligen Massen. Oder man streicht den körnigen Honig zuerst auf einen trockenen porösen Backstein, der den braunen flüssigen Zucker grösstentheils einsaugt; der trockene Rückstand wird durch Umkrystallisiren wie angegeben gereinigt (Siegle<sup>1</sup>).

Um Krümelzucker aus Traubensaft darzustellen, wird dieser nach dem Auspressen sogleich mit Kalk oder Kreide nahezu gesättigt, die klare Flüssigkeit wird von dem Bodensatz abgegossen, nach dem Aufkochen filtrirt, und dann bei 50° bis 70° C. bis zum specifischen Gewicht von etwa 1,32 eingedampft; nach längerem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem körnigen Brei, den man abpresst und wie angegeben reinigt.

Aus den Rosinen erhält man den Krümelzucker durch Auskochen mit Wasser oder Weingeist und Abdampfen.

Aus diabetischem Harn erhält man Traubenzucker durch Abdampfen des Harns bei gelinder Wärme zu Syrupsconsistenz; die unreine Krystallmasse wird mit Alkohol ausgewaschen, und dann durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Dieser Zucker enthält häufig eine Verbindung von Chlornatrium mit Glucose beigemengt, welche Verbindung sich zuerst beim Krystallisiren in grösseren Krystallen abscheidet.

Die Glucose wird gewöhnlich besonders im Grossen aus Stärkmehl dargestellt. 100 Thle. Stärkmehl werden mit etwa 100 Thln. Wasser angerührt zu 300 Thln. siedendem Wasser, das 1 bis 2 Thle. Schwefelsäure beigemischt enthält, gesetzt, doch so allmählig dass die verdünnte Säure dabei fortwährend im Sieden erhalten wird; nachdem alles Stärkmehl zugesetzt ist, kocht man etwa noch  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden, so lange bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr Dextrin enthält, daher durch Jod nicht mehr gefärbt und durch Weingeist nicht mehr gefällt wird. Längeres Kochen scheint vortheilhaft zur Gewinnung von reinem und krystallisirbarem Zucker. Die Flüssigkeit wird sodann mit Kreide oder Kalk neutralisirt unter Vermeidung eines Ueberschusses von Base, man lässt die Flüssigkeit durch Stehen klären, giesst die klare Lösung ab, reinigt sie durch Behandeln mit Knochenkohle und dampft das Filtrat bei mässiger Wärme bis zur Dichte von 30 oder 33° B. (1,27 bis 1,30 specif. Gewicht) ab; dabei sowie beim Stehen und Erkalten scheidet sich noch mehr Gyps ab; die abgegossene klare Flüssigkeit erstarrt

<sup>1</sup>) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 148.

beim längeren Stehen; man bringt den Krystallbrei auf eine poröse Gypsplatte oder einen trockenen Backstein, um den Syrup einzusaugen, der trockene Rückstand wird dann durch Umkrystallisiren gereinigt.

Bei dieser Bereitungsweise, welche ganz ähnlich dem zur Darstellung von Stärkezucker im Grossen angewendeten Verfahren ist, muss die saure Flüssigkeit vollständig mit Kalk gesättigt sein, ein Ueberschuss desselben aber vermieden werden, weil sonst die Lösung färbende Zersetzungsproducte bildet. Gall<sup>1)</sup> schlägt deshalb vor, die rohe Zuckerlösung mit Kalk oder Kreide zu übersättigen, darauf überschüssige Essigsäure zuzusetzen und abzudampfen, wobei die freie Säure sich vollständig verflüchtigt.

Im Grossen stellt man den Stärkezucker gewöhnlich in der angegebenen Weise dar, man dampft den gereinigten Syrup zuletzt auf 40° bis 41° B. (1,38 bis 1,40 specif. Gew.) ein, und giesst die concentrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten in Gefässe, worin der ganze Syrup zu einer festen mehr oder weniger weissen und harten Masse erstarrt, die so in den Handel kommt. Der anhängende Syrup lässt sich durch Auspressen zwischen Tüchern unter hydraulischen Pressen abscheiden. Durch Umkrystallisiren dieses Zuckers aus starkem Alkohol bekommt man reine Glucose.

Die Umwandlung der Stärke durch Schwefelsäure findet um so schneller beim Erhitzen statt, je mehr man Schwefelsäure anwendet. Die Schwefelsäure bewirkt die Umwandlung des Stärkmehls und der Cellulose in Glucose ohne selbst eine Veränderung dabei zu erleiden; beim Zusammenbringen concentrirter Schwefelsäure mit Stärkmehl oder Cellulose bilden sich gepaarte Säuren, die Stärkmehlschwefelsäure (s. S. 179) und die Holzschwefelsäure, welche Säuren beim Verdünnen und Erhitzen mit Wasser dann zerfallen in freie Schwefelsäure und Traubenzucker oder Dextrin; ob bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure eine ähnliche Doppelsäure sich bildet, die dann sogleich zerfällt, ist nicht nachgewiesen; man kann daher diese Umwandlung der Stärke durch Schwefelsäure zu den Erscheinungen rechnen, welche man als katalytische bezeichnet d. h. solche, für die man keine eigentliche Erklärung hat (s. auch S. 999).

Statt durch Schwefelsäure kann die Umwandlung des Stärkmehls auch durch Diastase oder gekeimte Gerste bewirkt werden. 100 Thle. Stärke werden mit 500 bis 600 Thln. Wasser zu einem Kleister gekocht; man lässt die Flüssigkeit auf etwa 65° C. abkühlen, und setzt dann eine Lösung von etwa 1 Thl. Diastase (1 Thl. reine Diastase soll 2000 Thle. Stärkmehl in Zucker umwandeln) in 20 Thln. Wasser hinzu, oder einen warmen wässerigen Auszug von etwa 20 bis 25 Thln. Malz. Die Flüssigkeit wird bei einer Temperatur von 65° bis 75° C. erhalten, bis sie durch Jod nicht mehr gefärbt, durch gelöstes essigsaures Blei oder durch Weingeist nicht mehr gefällt wird. Die Lösung wird nach dem Klären bei etwa 60° C. rasch bis zum Syrup eingedampft; die beim Stehen sich bildende Krystallmasse wird dann wie oben angegeben gereinigt. Der mit Diastase oder Malz erhaltene Zucker soll eine von der gewöhnlichen Glucose etwas abweichende Zuckerart enthalten (s. Maltose im Anhang S. 1015).

Um aus Baumwolle, Leinenfaser, Papier oder aus unreiner Cellu-

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1856, S. 80.



lose (Holz) Krümelzucker darzustellen, wird 1 Thl. dieser Substanz mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. concentrirter Schwefelsäure langsam vermischt, so dass die Erhitzung möglichst vermieden wird; die Masse bleibt nach dem Durcheinanderkneten etwa 24 Stunden stehen, wird nun mit Wasser verdünnt und einige Zeit damit gekocht, dann wie oben angegeben mit Kalk oder Kreide neutralisirt, darauf gereinigt und durch Abdampfen krystallisirt. Es ist noch nicht gelungen, die Holzfaser durch verdünnte Schwefelsäure leicht in Glucose umzuwandeln, welche Umwandlung wegen der Gewinnung von Alkohol daraus von grosser Wichtigkeit sein könnte; es ist behauptet, dass die Zuckerbildung aus Holzfaser mit verdünnter Schwefelsäure unter höherem Druck stattfinde; ein praktisches Resultat ist bis jetzt nicht gewonnen.

Der Stärkezucker wird im Grossen meistens aus Kartoffelstärkmehl mittelst Schwefelsäure zuweilen mit Diastase (Malzauszug) dargestellt; er kommt gewöhnlich in weissen oder gelblichen zusammenhängenden wenig krystallinischen Massen im Handel vor. Anthon soll ihn nach einem noch nicht veröffentlichten Verfahren rein und vollkommen weiss in krystallinischen Massen oder in Hutforn (wie den gewöhnlichen Hutzucker) erhalten.

Das Stärkmehl wird wie durch Schwefelsäure auch durch andere verdünnte Mineralsäuren beim Kochen in Traubenzucker verwandelt. Das Stärkmehl wird hierbei nicht unmittelbar in Traubenzucker übergeführt, sondern es bildet sich zuerst Dextrin, welches bei weiterer Einwirkung von Säuren oder Diastase in Krümelzucker übergeht. Man nimmt häufig an, dass vor dem Dextrin sich noch Zwischenglieder bilden, nach Schulze und Neubauer z. B. Amidulin (s. d. 2te Aufl. Bd. I, S. 709); dieser verwandelte sich zuerst dann in  $\alpha$ -Dextrin, welches durch Jod purpurroth gefärbt wird, dieses geht dann allmähig weiter in  $\beta$ -Dextrin über, das durch Jod nicht mehr gefärbt wird; das  $\beta$ -Dextrin wandelt sich nach längerem Kochen dann erst in Traubenzucker um.

Nach Béchamp<sup>1)</sup> bildet sich bei Einwirkung von Säuren oder Diastase auf Stärkmehl zuerst lösliches Stärkmehl, dann Dextrin, darauf Amylin, und dieses geht endlich in Zucker über.

Nach Musculus<sup>2)</sup> soll die Stärke zuerst 2 At. Dextrin und 1 At. Glucose bilden; bei weiterer Einwirkung von Säuren soll das Dextrin sich allmähig in Glucose umwandeln; Diastase soll es aber nicht in Zucker überzuführen vermögen. Dagegen sprechen verschiedene Versuche anderer Chemiker und dagegen spricht namentlich die That-sache, dass bei dem Meischprocesse der Branntweinbrenner mindestens 70 bis 80 Proc. der Stärke in Zucker übergeführt werden.

Die gewöhnliche Glucose ist wasserhaltend  $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 H_2O$ , bildet aus Wasser krystallisirt weisse blumenkohlähnliche krümelige Massen, aus der alkoholischen Lösung lassen sich durchsichtige Krystalle erhalten und zuweilen lassen sich glänzende sechsseitige Tafeln erkennen, deren Seitenflächen sich unter ungefähr  $120^\circ C.$  schneiden und doppelte Lichtbrechung zeigen; grössere ganz regelmässige Krystalle sind noch nicht erhalten.

Anthon erhält nach einem nicht angegebenen Verfahren Glucose  $C_{12}H_{12}O_{12} + H_2O$  in glänzenden durchsichtigen harten Krystallen, die

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 458.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LX, p. 203.

bei 30° C. über Schwefelsäure nicht an Gewicht verlieren. Wasserfreier Traubenzucker  $C_{12}H_{12}O_{12}$  wird aus der Lösung in Krystallen erhalten, wenn man den gewöhnlichen Krümelzucker bis zur Sättigung in heissem absoluten Alkohol löst (O. Schmidt<sup>1)</sup>); beim Erkalten scheidet sich der wasserfreie Zucker in harten mikroskopischen scharf begrenzten nicht hygroskopischen Nadeln ab.

Die Krystalle von krystallisiertem Traubenzucker ( $C_{12}H_{12}O_{12} + 2H_2O$ ) sind hart und zerbrechlich, von 1,54 bis 1,57 specif. Gewicht; wird der Zucker als Pulver auf die Zunge gebracht, so zeigt er einen mehlig-zugleich etwas stechenden Geschmack, ist aber weniger süß als Rohrzucker; 1 Thl. des letzteren süßt so stark wie 2 bis 2½ Thle. Glucose.

Der Krümelzucker mit 2 Aeq. Krystallwasser wird schon bei 60° bis 70° C. weich, wenn er vorher im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet ist bei 80° C.; er verliert dann bis 100° C. erwärmt alles Krystallwasser, und es bleibt wasserfreie Glucose als eine zuweilen weisse meist aber etwas gefärbte weiche durchsichtige Masse zurück, welche an der Luft erst nach längerer Zeit erstarrt in dem Maasse, als sie hier Feuchtigkeit anzieht und wieder in  $C_{12}H_{12}O_{12} + 2H_2O$  übergeht. Wird der wasserhaltende Krümelzucker zuerst in einem trockenen Luftstrom bei etwa 50° bis 55° C. getrocknet, so verliert der Zucker alles Krystallwasser ohne zu erweichen, und es bleibt daher nun feste wasserfreie Glucose zurück. Der trockene Zucker bleibt dann auch bei 100° C. fest und schmilzt erst bei 146° C.

Der geschmolzene amorphe Krümelzucker löst sich in kochendem Wasser in allen Verhältnissen; doch auch seine concentrirte Lösung ist nicht so zähe und fadenziehend wie Rohrzuckersyrup. Der krystallisierte Traubenzucker löst sich unter Temperaturerniedrigung in Wasser; beim Lösen von 1 Thl. Zucker in 5 Thln. Wasser fällt die Temperatur um 4° C. (Dubrunfaut), beim Lösen von 12 Thln. Zucker in 25 Thln. Wasser um 6° C. (Pohl). Eine gesättigte Lösung dieses Zuckers enthält 1,22 Thle. Wasser von 15° C. auf 1 Thl. wasserfreien Zucker, oder 81,68 desselben auf 100 Thle. Wasser; das specifische Gewicht dieser Lösung ist bei 17° C. = 1,221. — 1 Thl. des Zuckers mit 1 Aeq. Wasser  $C_{12}H_{12}O_{12} + H_2O$  löst sich in 1,119 Wasser, 1 Thl. Zucker mit 2 Aeq. Wasser  $C_{12}H_{12}O_{12} + 2H_2O$  in 1,022 Wasser.

Das specifische Gewicht der Lösungen von Glucose ist nahe gleich dem der äquivalenten Menge von Rohrzucker. Graham, Hofmann und Redwood<sup>2)</sup> haben folgende Tabelle gegeben, worin die eine Spalte das specifische Gewicht der Lösung enthält, die folgende den Gehalt von 100 Thln. dieser Lösung an wasserfreiem Traubenzucker anzeigt.

Specif. Gew.	Gehalt an Zucker.	Specif. Gew.	Gehalt an Zucker.
1,0104	2,63	1,0649	15,79
1,0208	5,26	1,0760	18,42
1,0313	7,89	1,0878	21,53
1,0424	10,52	1,0994	23,68
1,0535	13,16	1,1114	26,31

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 94. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Quart. Journ. T. V, p. 229; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 301.

Krümelmelzucker löst sich leichter in schwächerem als in starkem Alkohol, leichter in der Wärme als in der Kälte. Wasserfreier Weingeist entzieht dem Krümelmelzucker Krystallwasser. Beim Schütteln von Alkohol von 0,95 specif. Gew. mit gleich viel wasserfreiem Traubenzucker sank die Temperatur um 5° C. (Anthon). 100 Thle. siedender Alkohol von 0,837 specif. Gew. lösen 21,7 Thle.; Alkohol von 0,880 specif. Gew. bei gleicher Temperatur 136,6 Thle. (nahezu wasserfreien) Traubenzucker. 1 Theil von solchem Zucker löst sich bei 17,5° C. in 50,2 Thle. Alkohol von 0,837 specif. Gewicht, in 9,7 Alkohol von 0,880 specif. Gewicht, in 4,6 Thle. Alkohol von 0,91 specif. Gewicht und in 1,7 Alkohol von 0,95 specif. Gewicht. Beim mehrstündigen Stehen der durch Umschütteln gesättigten Lösung scheidet sich ein Theil des Zuckers wieder ab; nach Anthon löst Alkohol von der Stärke *s* beim Schütteln die unter *a* angegebenen Gewichtsmengen an Zucker, nach längerem Stehen bleiben aber nur die unter *b* gegebenen Mengen in Lösung zurück, indem der übrige Zucker sich ausscheidet:

<i>s</i> =	0,837	0,880	0,910	0,950
<i>a</i>	1,195	9,30	17,74	36,45
<i>b</i>	1,194	8,10	10,00	32,50

Aus dem verdünnten Alkohol scheidet sich beim Stehen also mehr Zucker ab, als aus dem stärkeren; der abgeschiedene Zucker enthält wahrscheinlich 2 Aeq. Krystallwasser.

Aus einer siedenden Lösung von Krümelmelzucker in Alkohol krystallisirt nach der Stärke des Alkohols wasserfreier Zucker oder solcher mit 1 oder mit 2 Aeq. Wasser.

Der Traubenzucker wirkt rechts polarisirend, das Molekularrotationsvermögen einer frisch bereiteten Lösung ist für  $C_{12}H_{22}O_{11}$ :  $[\alpha]_D = +106^\circ$ , für den wasserhaltenden Zucker  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ :  $[\alpha] = +96^\circ$ ; das Rotationsvermögen ist für Temperaturen zwischen 18° und 80° C. nicht sehr verschieden, es nimmt aber beim Stehen der Lösung bald ab, und fällt auf  $+56^\circ$  (Berthelot),  $57^\circ$  (Schmidt und Béchamp) für wasserfreien Zucker, auf  $+48^\circ$  für wasserhaltenden (Dubrunfaut), wo es constant bleibt. Diese Abnahme des Drehungsvermögens findet langsam statt bei 0° C.; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert die Umwandlung etwa 24 Stunden; schneller geht sie bei Gegenwart von Säuren vor sich, durch Sieden wird sie in einigen Minuten hervorgebracht.

Durch Schmelzen entwässerter Traubenzucker (amorph) zeigt sogleich nach dem Auflösen die schwächste Rotation, während fester wasserfreier Traubenzucker nach dem Auflösen dasselbe Verhalten wie fester wasserhaltender Zucker zeigt. Die Lösung von krystallisirter Glucose in Holzgeist behält das stärkere Rotationsvermögen viel länger als die wässrige Lösung. Für diese Erscheinung der Abnahme des Rotationsvermögens hat man verschiedene Ursachen angenommen, man glaubte der Uebergang sei bedingt durch die in der Lösung allmähig stattfindende Umwandlung des wasserhaltenden Zuckers in wasserfreien, oder des krystallisirten Zuckers in amorphes, oder dass der Unterschied in der Menge der gebundenen Wärme liege. (Soubeiran<sup>1)</sup>),

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 498.



Erdmann<sup>1)</sup>, Pasteur<sup>2)</sup>, Béchamp<sup>3)</sup>). Dubrunfaut<sup>4)</sup> unterscheidet den in der frischen Lösung enthaltenen Zucker als *Glucose birotatoire*.

## I. Zersetzungen des Traubenzuckers.

1. Durch Hitze. Der amorphe geschmolzene Traubenzucker giebt längere Zeit auf 100° C. erhitzt unter beginnender Caramelisierung eine braune weiche Masse. Der feste Traubenzucker schmilzt bei 146° C., längere Zeit auf 150° C. erhitzt entsteht eine braune hygroskopische Masse; auf 170° C. erhitzt verliert er unter Färbung 2 Aeq. Wasser und giebt eine mehr oder weniger stark gefärbte Masse, welche hauptsächlich aus einer farblosen Substanz dem Glucosan  $C_{12}H_{10}O_{10}$  (Gélis) besteht. Dieser Caramel des Traubenzuckers schmeckt kaum noch süß, dreht nach rechts wenig schwächer als Traubenzucker, ist für sich nicht gährungsfähig, geht durch Behandeln mit verdünnten wässerigen Säuren in Glucose über (Gélis<sup>5)</sup>). Wird der Traubenzucker rasch auf 200° bis 210° C. erhitzt, so zersetzt er sich unter Aufblähen; die so erhaltene braune Masse enthält ähnliche Substanzen wie das aus Rohrzucker durch Erhitzen erhaltene Product (s. Caramel und Zucker), nur ist das Product des Traubenzuckers leichter schmelzbar und leichter in Wasser dagegen weniger in Weingeist löslich als das des Rohrzuckers. Die braune Masse ist fast unlöslich in Weingeist leicht löslich in Wasser, diese Lösung wird durch absoluten Alkohol gefällt. Das Caramelin des Traubenzuckers zeigt wie das des Rohrzuckers drei Modificationen, nur löst es sich bei längerem Stehen auch in kaltem Wasser (Gélis<sup>6)</sup>). Durch trockene Destillation des Traubenzuckers werden ähnliche Producte wie vom Rohrzucker erhalten. An der Luft erhitzt verbrennt der Krümelzucker mit Flamme unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Zucker.

Wird Glucose in wässriger Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° bis 130° C. erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit und hinterläßt nach dem Verdampfen einen braunen Syrup (Hoppe).

2. Durch Sauerstoff. Glucose mit Platinschwamm gemengt giebt in Sauerstoff erhitzt schon bei 140° bis 150° C. Kohlensäure und Wasser. Dieselben Producte entstehen, wenn die wässrige Lösung des Zuckers mit Platinmohr und Kalilauge erhitzt wird.

Der Traubenzucker entzieht vielen Metalloxyden Sauerstoff und desoxydirt sie mehr oder weniger vollständig. Braunstein allein zersetzt den Traubenzucker beim Kochen der wässrigen Lösung nicht, bei Zusatz von Schwefelsäure bildet sich hier nach Hünefeld Ameisensäure; nach Liebig erhält man durch Destillation von 1 Thl. Glucose mit 1 Thl. Braunstein 1 Thl. Schwefelsäure und 30 Thle. Wasser ein Product, welches die Reactionen des Aldehyds giebt zugleich aber nach Acrolein riecht.

Wird 1 Thl. Traubenzucker mit 6 Thln. Bleihyperoxyd trocken zusammengerieben so erhitzt sich die Masse bis zur Entzündung. Wird Bleihyperoxyd mit Wasser und Glucose gekocht, so zeigt sich ein

<sup>1)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1845, S. 671. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 95; Compt. rend. T. XLII, p. 347. — <sup>3)</sup> Ebendas. p. 460 et 896. — <sup>4)</sup> Ebendas. p. 739. — <sup>5)</sup> Compt. rend. T. LI, p. 331; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1860, S. 510. — <sup>6)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 386.

Augen und Nase reizender Geruch, und es bildet sich kohlensaures und ameisensaures Bleioxyd.

Doppelt-chromsaures Kali oxydirt den Zucker in wässriger Lösung nicht; wird das Gemenge mit Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich wieder Ameisensäure.

Schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid werden beim Erhitzen mit gelöstem Krümelzucker zu Oxydulsalz, Eisenoxydhydrat wird schon in der Kälte leichter beim Kochen durch Traubenzuckerlösung reducirt. Wird die wässrige Lösung von 1 Thl. Weinsäure, 1 Thl. krystallisirtem Eisenchlorid und 40 Thln. krystallisirtem kohlensauren Natron erhitzt, so bleibt die Flüssigkeit für sich erhitzt hellgelb; auf Zusatz von einer Spur Glucose scheidet sich ein voluminöser Oxydul enthaltender Niederschlag ab (Löwenthal<sup>1</sup>).

Roths Blutlaugensalz in wässriger Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Thl. Kalihydrat versetzt entfärbt sich, wenn es auf 60° bis 80° C. erhitzt war, auf Zusatz von Krümelzucker; 1,052 Grm. Krümelzucker entfärbt eine Lösung, welche 10,98 Grm. Eisenferridecyankalium und 5,5 Grm. Kalihydrat enthält (Gentel<sup>2</sup>).

Kupferoxydhydrat wird wenn frisch gefällt durch wässrigen Traubenzucker schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen zu Kupferoxydul reducirt. Essigsaures Kupferoxyd wird schon in der Kälte, rascher in der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäure reducirt. Kupfervitriollösung wird auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Glucose beim Erhitzen zuerst grün, später findet Abscheidung von Kupfer statt, während die Flüssigkeit braun wird (Pohl).

Der Traubenzucker verhindert die Fällung der Eisenoxydsalze wie der Kupferoxydsalze durch Alkalien. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt in der Kälte mit Traubenzucker versetzt auf Zusatz von Kalilauge eine tiefblaue Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, beim Erhitzen sogleich einen Niederschlag von rothem Kupferoxydul zuweilen von gelblichem Kupferoxydulhydrat giebt. 0,00001 Theil Traubenzucker wird in dieser Weise noch durch den Niederschlag, 0,000001 Theil durch die röthliche Färbung der Flüssigkeit erkannt. Diese Reaction unterscheidet zugleich den Krümelzucker von Rohrzucker, Stärke, Gummi und Dextrin (Trommer<sup>3</sup>). Aus einer alkalischen Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali scheidet 1 Aeq. Traubenzucker (180 Gewichtstheile) 5 Aeq. Kupferoxydul (357,5) ab, reducirt also 10 Aeq. Kupferoxyd (entsprechend 1247,5 Kupfervitriol); danach kann die alkalische Lösung des weinsauren Kupferoxyd-Kali zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers dienen (Fehling).

Indem die Glucose hierbei durch den Sauerstoff des Kupferoxyds oxydirt wird, bildet sich etwas Kohlensäure und eine nicht näher untersuchte vielleicht der Humussäure ähnliche Säure, welche die alkalische Flüssigkeit gelb färbt.

Wird ein Gemenge von basisch-salpetersaurem Wismuth mit einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem Natron in 3 Thln. Wasser erhitzt, so färbt sich auf Zusatz von Glucose der Niederschlag graubraun und die Flüssigkeit schwarzbraun; dieses Verhalten kann be-

<sup>1</sup>) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 71; Chem. Centralbl. 1858, S. 320.

<sup>2</sup>) Chem. Centralbl. 1859, S. 504 u. 1861 S. 91; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 68 u. Bd. CLVIII, S. 427. — <sup>3</sup>) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 361.

nutzt werden, um geringe Mengen Traubenzucker zu erkennen (Böttger).

Reines oder kohlen saures Silberoxyd wird mit Traubenzucker und Wasser erhitzt zu metallischem Silber reducirt. Auch salpetersaures Silber giebt mit Traubenzucker mit oder ohne Zusatz von Ammoniak metallisches Silber. Wird die ammoniakalische Silberlösung mit alkalischer Traubenzuckerlösung versetzt, so scheidet sich das Silber als Metallspiegel ab (Versilbern von Glas; s. unter Silber Bd. VII, S. 901 und 902). Beim Kochen von Silberoxyd mit Traubenzucker und Kali bildet sich zugleich Oxalsäure.

Chlorsilber wird mit Traubenzucker und kohlen saurem Natron gekocht reducirt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Traubenzucker bei längerem Kochen zu Metall reducirt (nach Baumann nicht), Quecksilberchlorid wird zu Chlorür.

Auch Goldlösung wird leicht reducirt, Platinchlorid wird dagegen nicht zersetzt.

Bleioxyd giebt beim Erhitzen mit Zucker über 100° C. Melassin säure (s. d. Art.).

3. Durch Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure giebt beim Kochen mit Glucose Zuckersäure und Oxalsäure, nach Liebig keine Weinsäure. Rauchende Salpetersäure giebt Nitro-Glucose (Flores Domonte und Ménard).

4. Durch Schwefelsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Traubenzuckerlösung braun, es bilden sich Humussubstanzen, bei Zutritt von Luft auch etwas Ameisensäure. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich in der Kälte mit Glucose zu einer gepaarten Säure der Traubenzuckerschwefelsäure (s. S. 1012). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird der Zucker vollständig verkohlt unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

5. Durch Phosphorsäure. Diese Säure verbindet sich beim Erhitzen mit einem kleinen Theil der Glucose (s. S. 1012).

6. Durch Jodsäure wird der gelöste Traubenzucker langsam oxydirt, es bildet sich Kohlensäure und Wasser.

7. Durch Arsensäure. Diese Säure färbt die concentrirte Zuckerlösung im Sonnenlicht in einigen Tagen roth oder braun.

8. Durch Chlor wird Glucose in eine braune oder schwarze Caramel enthaltende Masse umgewandelt.

9. Durch Zinnchlorid. Wird Krümelzucker mit 15 bis 30 Thln. von Wasser (5 Aeq.) haltendem Zinnchlorid etwa 10 Minuten auf 120° bis 130°C. erhitzt, so verwandelt er sich (wie Rohrucker) in eine braune oder schwarze nach hinreichendem Erhitzen vollkommen unlösliche Substanz, welche Maumené<sup>1)</sup> Caramelin nennt, und die nach ihm  $C_{12}H_4O_4$  ist. (Dextrin, Stärkmehl und die verwandteren Kohlenhydrate geben dieselben Producte.)

Maumené glaubt, dass aus der Menge des Caramelins sich die Quantität des Zuckers (oder Stärkmehls u. s. w.) berechnen lasse, und dass das braune oder schwarze Product vielleicht auch als braune Malerfarbe brauchbar sei.

10. Durch Jod. Eine mit doppelt-kohlen saurem Alkali ver-

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXXIX, p. 422; Pharm. Centralbl. 1854, S. 735.



setzte Lösung von Krümelzucker giebt auf Zusatz von Jod Jodoform (Millon).

11. Durch Alkalien. Beim Erhitzen von Krümelzucker mit Kalilauge wird eine dunkelbraune Lösung erhalten, welche Glucinsäure und Melassinsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 628 u. Bd. IV, S. 165) enthält, die Flüssigkeit reagirt neutral, wenn hinreichend Traubenzucker (auf 1 At. Alkali 1 At. Zucker nach Dubrunfaut) genommen war. Diese Reaction unterscheidet den Traubenzucker vom Rohrzucker.

Die einfach-kohlensauen Alkalien (nicht die Bicarbonate) bewirken dieselbe Umwandlung der Glucose wie die kaustischen.

Auch die Erdalkalien verhalten sich ähnlich.

Barytwasser giebt beim Erhitzen mit Traubenzucker ein Destillat, welches Aceton enthält, während die Lösung sich allmählig dunkler färbt und neben einer braunen Substanz glucinsäuren, ameisen-säuren und essigsäuren Baryt enthält. Wird geschmolzener Trauben-zucker mit heiss gesättigtem Barytwasser übergossen, so findet eine heftige Einwirkung statt, die Masse bräunt sich und hält Glucinsäure, die bei fortgesetztem Kochen, indem die Masse sich schwarz färbt, in Melassinsäure umgewandelt wird.

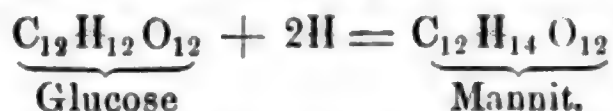
Eine Lösung von Traubenzucker in Kalkwasser verliert beim Stehen die alkalische Reaction, und wird dann nicht mehr durch Kohlensäure gefällt; sie enthält nun Glucinsäure.

Bei der trockenen Destillation von Glucose mit Kalkhydrat enthält das Destillat Metaceton und Phoron (Lies-Bodart<sup>1)</sup>)

12) Durch Ammoniakgas. Krümelzucker absorbirt auf 110° C. erhitzt Ammoniakgas, es verdampft Wasser und etwas kohlen-saures Ammoniak, während ein brauner geschmackloser Rückstand bleibt, welcher Stickstoff enthält; wird dieser Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst sich ein Theil auf, während ein unlöslicher brauner Körper zurück bleibt; dieser ist  $C_{24}H_{18}N_2O_{11}$ , löst sich in Wasser, in wässerigen Säuren und Alkalien; mit Kalilauge oder Baryt auf 120° C. erhitzt, entweicht nur ein kleiner Theil des Stickstoffs. Seine wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid und Quecksilbersalz rasch veränderliche Niederschläge und reducirt ammoniakalische Kupferlösung (P. Thénard<sup>2)</sup>).

Wird salpetersaurer Baryt mit Zucker auf 180° C. in einem zuge-schmolzenen Rohr erhitzt, so wird ein fester Körper und eine Lösung erhalten, der erste ist braun und unlöslich und enthält wenig Stickstoff; die Lösung ist farblos und sauer, enthält viel Stickstoff (nicht als Salpe-tersäure oder Ammoniak), und färbt sich an der Luft rasch braun (P. Thénard<sup>3)</sup>).

13. Durch Natriumamalgam. Wird die neutrale Lösung von Traubenzucker (aus Rohrzucker mittels Schwefelsäure dargestellt, nach Abscheidung der Schwefelsäure) mit etwas Kalilauge und dann mit Natriumamalgam versetzt unter Abkühlung, damit sich die Masse nicht erhitzt, so bildet sich unter Aufnahme von Wasserstoff Mannit:



Durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, Abdampfen der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLIII, p. 394. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. LII, p. 244

<sup>3)</sup> Compt. rend. T. LII, p. 795.

und Ausziehen mit Alkohol wird der Mannit abgeschieden. (Linne-  
mann<sup>1)</sup>).

14. Durch salpetersaures Kobaltoxydul. Wird eine Lösung dieses Salzes mit hinreichendem Krümelzucker und etwas Kali versetzt zum Sieden erhitzt, so bleibt sie klar, oder bei grosser Concentration bildet ein sich schmutzig hellblauer Niederschlag (Unterschied von Rohrzucker nach Reich).

15. Durch Indigo. Krümelzucker reducirt beim Erhitzen den Indigo in alkalischer Lösung, indem sich Indigweiss löst; um Traubenzucker dadurch zu erkennen, erhitzt man die Indiglösung nach Zusatz des Zuckers, und setzt zu der siedenden Flüssigkeit tropfenweise kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction (Mulder<sup>2)</sup>).

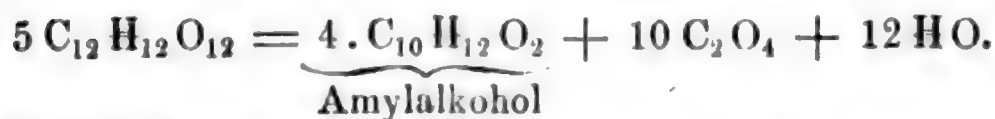
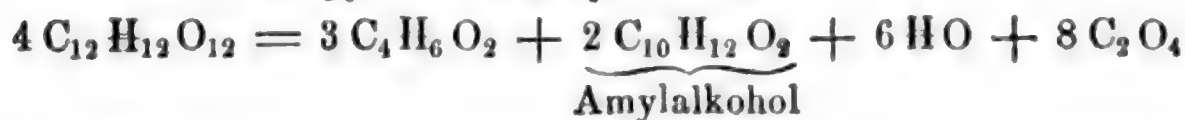
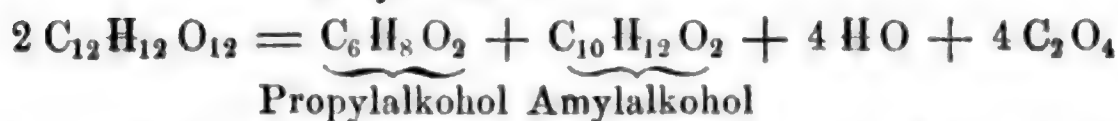
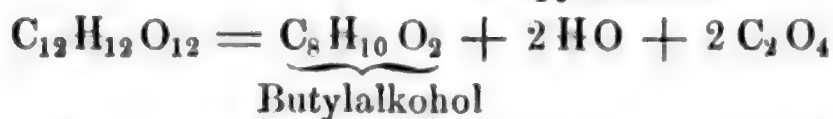
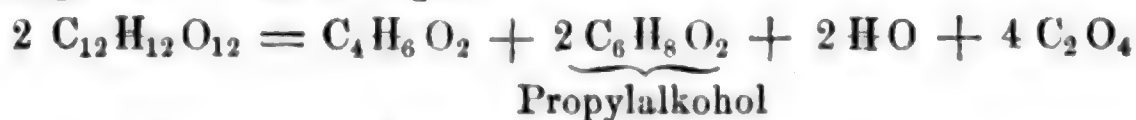
16. Ochsen-galle in wässriger Lösung mit Schwefelsäure versetzt bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags nimmt auf Zusatz von Glucose (auch von Rohrzucker oder Stärkmehl) eine violett-rothe Farbe ähnlich der des gelösten übermangansäuren Kali an (Pettenkofer).

17. Durch Fermente. In Berührung mit Fermenten zerfällt der Traubenzucker je nach Art des Ferments, nach Temperatur, nach Beschaffenheit der Flüssigkeit, ob sie sauer oder alkalisch ist, in mannigfache Zersetzungsproducte.

Unter Einfluss von Bierhefe oder Weinhefe besonders bei Gegenwart von freier Säure (Weinsäure, Citronensäure und andere nicht flüchtige Pflanzensäuren sowie deren saure Salze fördern diese Zersetzung) zerfällt der Traubenzucker unmittelbar in Alkohol und Kohlensäure ohne andere Zwischenproducte; zugleich bilden sich aber auch geringe Mengen homologer anderer Alkoholarten, Propylalkohol, Butylalkohol und namentlich Amylalkohol, und zugleich wie Pasteur zuerst zeigte geringe Mengen Glycerin und Bernsteinsäure. Die Hauptproducte der weinigen Gährung sind Alkohol und Kohlensäure:



Die homologen Alkohole bilden sich in geringer Menge unter nicht genau bekannten Bedingungen wohl aus einzelnen Quantitäten des Zuckers, wie folgende Schemata zeigen:



<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 136.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1861, S. 176.

Diese Formeln sollen nur zeigen wie die einzelnen Alkohole sich theils durch Spaltung derselben Moleküle bilden können theils durch Zerlegung verschiedener Moleküle. Schwarz <sup>1)</sup> nimmt an, dass die Bildung von Amylalkohol hauptsächlich bei sehr rascher Gährung sich bilde, wobei ein Theil des Sauerstoffs des Zuckers zur Oxydation der Hefentheile verwendet wird; er nimmt hier folgende Reaction an:

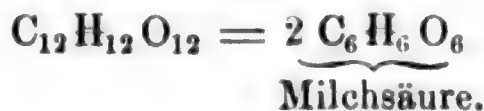


Traubenzucker Amylalkohol

Ebenso können Glycerin und Bernsteinsäure leicht entstehen:



Die Milchsäuregährung erleidet der Krümelzucker bei etwas erhöhter Temperatur und besonders in alkalischen Flüssigkeiten daher nach Zusatz von Kreide, kohlensaurem Alkali u. s. w. und wenn Käse, Leim, thierische Haut, Speichel und andre thierische Flüssigkeiten als Ferment dienen. Es bildet sich hier zunächst hauptsächlich Milchsäure (s. d. Art. Bd. V, S. 282) ohne Gasentwicklung durch einfache Umsetzung der Elemente des Traubenzuckers:



Häufig geht diese Gährung dann weiter in die Buttersäuregährung (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 566) über, wobei nun Kohlensäure und besonders Wasserstoffgas auftreten, während sich auch Essigsäure bildet:



In einem Gemenge von 1 Thl. Traubenzucker mit 10 Thln. Wasser, 0,2 Käse und 1 Thl. kohlensaurem Ammoniak beobachtete Berthelot<sup>2)</sup> die Bildung eines zerfliesslichen Kalksalzes  $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{14}$  neben Weingeist.

Zuweilen erleidet der Traubenzucker eine sogenannte schleimige Gährung<sup>3)</sup>; wird der Zucker in einer filtrirten Abkochung von Bierhefe gelöst, so wird die Lösung dickflüssig und zähe, indem ein dem arabischen Gummi ähnlicher und isomerer Körper sich bildet, der auch durch Alkohol fällbar ist, wobei zugleich gewöhnlich Mannit entsteht und reichliche Gasentwicklung stattfindet. Eine solche Art Zersetzung zeigt sich zuweilen in weissen Weinen, die dickflüssig und zähe werden.

## II. Verbindungen des Traubenzuckers.

1. Mit Basen und Salzen. Die Metalloxyde verbinden sich mit Glucose häufig unter Abscheidung von Wasser, die reinen und erdigen Alkalien bewirken hierbei leicht eine Färbung und Zersetzung desselben unter Bildung von Glucinsäure und anderen Producten (s. S. 1005).

1. Traubenzucker-Baryt,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$ . Werden weingeistige Lösungen von Baryt und Traubenzucker, letzterer im Ueberschuss, mit

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 377. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et phys. [3.] T. L, p. 301. — <sup>3)</sup> Desfosses, Journ. de pharm. T. XV, p. 604 Pelouze.



einander gemengt, so bildet sich ein Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Es ist ein weisses lockeres Pulver von ätzendem Geschmack, leicht löslich in Wasser (Mayer<sup>1)</sup>).

2. Eine basische Verbindung  $3\text{BaO} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  (nach längerem Trocknen im Vacuum nach Soubeiran; nach Pélilot enthält das lufttrockene Salz noch 4 H O). Man fällt Barytlösung in Holzgeist mit überschüssigem Traubenzucker in Holzgeist, oder durch Fällen eines Gemisches von Barytwasser mit überschüssiger Traubenzuckerlösung durch Weingeist. Der weisse Niederschlag färbt sich schon bei 100° C. hellgelb (Soubeiran und Pélilot).

Traubenzucker-Bleioxyd. Bleiessig fällt eine Lösung von Traubenzucker nicht (bei unreinen Lösungen wie Harn fällt auch etwas Zucker mit den anderen Stoffen, Brücke).

Wässriger Traubenzucker löst Bleioxyd auf; hierbei bildet sich zuweilen eine basische unlösliche Verbindung, welche sich schon unter 100° C. bräunt und zersetzt (Berzelius).

Werden die gemischten Lösungen von 4 Thln. Traubenzucker und 7 Thln. essigsaurem Blei zusammen in 80 Thln. Wasser mit 5 Thln. wässrigem Ammoniak versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet  $= 4\text{PbO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8$  ist (Soubeiran).

Wird überschüssiger Krümelzucker in wässriger Lösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleizucker versetzt, bis der anfangs wieder verschwindende Niederschlag constant ist, so entsteht die Verbindung  $3\text{PbO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$  (nach Pélilot  $6\text{PbO} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_{21}$ ); sie ist weiss, wird auf 180° C. erhitzt gelb.

Der durch Fällen von wässriger Traubenzuckerlösung mit ammoniakalischem Bleizucker erhaltene Niederschlag färbt sich beim Stehen in der Flüssigkeit roth, mehr noch beim Erwärmen. Ein solcher rother Niederschlag wird auch erhalten durch Kochen von wässrigem Traubenzucker mit Bleiessig, Erwärmen des Niederschlags mit Alkohol und Erkaltenlassen.

Traubenzucker-Kali:  $\text{KO} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  (Berzelius). Aus einer weingeistigen Lösung von Glucose scheidet sich auf Zusatz von weingeistiger Kalilösung eine weisse krystallinische Verbindung ab, welche sich bei Abwesenheit von freiem Kali unverändert aus Alkohol umkrystallisiren lässt, sie schmeckt alkalisch, nicht süß, löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, und ist löslich in verdünntem Weingeist; die Lösung wird an der Luft braun unter Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure (Brendecke).

Traubenzucker zersetzt das kohlen saure Kali oder Natron beim Kochen unter Entwicklung von Kohlensäure (Brendecke).

Traubenzucker-Kalk:  $3\text{CaO} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  (Brendecke);  $3\text{CaO} \cdot 2(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} + 2\text{H O})$  (Pélilot). Wird hinreichend Stärkezucker in concentrirter Kalkmilch gelöst, so gesteht die Masse in kurzer Zeit zu einem steifen körnigen Brei, der sich bald gelb färbt. Wird die frisch dargestellte Lösung sogleich mit Weingeist gefällt, so scheidet sich der Zucker-Kalk als weisse amorphe Masse ab, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether und dem Trocknen gelblich ist; sie löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist; wird beim Erhitzen mit Wasser oder wasserhaltendem Weingeist braun.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 138.

Eine kalkreichere Verbindung bildet sich, wenn Kalkwasser mit Kalk und Glucose zusammen gerieben wird; diese Verbindungen sind in Wasser schwer löslich und werden durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt (Brendecke).

Traubenzucker-Natron,  $\text{NaO} \cdot 2 \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$ , wird wie die Kaliverbindung dargestellt, und hat gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften (Brendecke).

Traubenzucker-Chlornatrium. Beide Körper vereinigen sich leicht und in mehreren Verhältnissen zu krystallisirbaren Verbindungen, in denen das Rotationsvermögen des Zuckers durch die Gegenwart von Chlornatrium nicht verändert ist.

1.  $\text{NaCl} + 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} \cdot \text{HO})$  oder getrocknet  $\text{NaCl} + 2 \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$ . Diese von Calloud<sup>1)</sup> zuerst entdeckte Verbindung krystallisirt oft beim Verdampfen von diabetischem Harn zuerst aus; besonders leicht wenn der eingedampfte syropsdicke Harn mit einer Schicht Aether-Weingeist übergossen wird (Hünefeld<sup>2)</sup>). Sie wird leicht erhalten, wenn Traubenzucker, besonders aus Harn dargestellter, mit etwas Kochsalz versetzt eingedampft wird. Durch Umkrystallisiren mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erhält man die Verbindung rein; sie bildet wasserhelle glänzende rhombische Krystalle nach Pasteur<sup>3)</sup>, nach von Kobell<sup>4)</sup> und Schabus<sup>5)</sup> aber rhomboëdrische Krystalle; sie sind hart wie Kandis, schmecken süß und zugleich salzig, haben ein specifisches Gewicht von 1,56 bis 1,58, lösen sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist. Das molekulare Rotationsvermögen ist  $[\alpha]_D = +47^{\circ},14$  der in der Verbindung enthaltenen Menge Traubenzucker entsprechend. Es zeigt sich bei dieser Verbindung wie bei der reinen Glucose, dass die frisch bereitete Lösung ein stärkeres Rotationsvermögen hat, welches allmählig abnimmt. Die Krystalle werden schon im Vacuum über Schwefelsäure undurchsichtig und verlieren nach und nach 2 Aeq. Wasser, rascher bei  $100^{\circ}\text{C}.$ ; bei  $150^{\circ}\text{C}.$  erhitzt verlieren sie noch 1 Aeq. Wasser (die Verbindung ist dann  $\text{NaCl} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_{23}$  nach Pélilot), dabei hat schon Zersetzung und Caramelbildung angefangen.

2.  $\text{NaCl} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12} + \text{HO}$ . Diese Verbindung, zuerst von Calloud bemerkt, wird beim langsamen Verdampfen des mit Kochsalz gesättigten diabetischen Harn in gut ausgebildeten Krystallen erhalten; sie verlieren bei  $130^{\circ}\text{C}.$  1 Aeq. Wasser (Städeler<sup>6)</sup>).

3.  $2\text{NaCl} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$ . Beim Verdampfen des mit Kochsalz gesättigten diabetischen Harn bilden sich neben Krystallen der vorigen Verbindung auch oft noch kleinere Krystalle, welche mehr Kochsalz enthalten als diese; wahrscheinlich sind sie  $2\text{NaCl} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  (Städeler).

Traubenzucker-Borax. Glucose löst sich leicht in Boraxlösung, es scheint sich hier eine bestimmte Verbindung zu bilden.

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. T. XI, p. 562; Magaz. d. Pharm. Bd. XI, S. 562.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 46; — Pélilot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 143. — Soubeiran, Journ. de pharm [3.] T. IX, p. 332. — Erdmann u. Lehmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 111; ebendas. Bd. XVI, S. 247. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 347; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 92; Chem. Centralbl. 1856, S. 253. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 489 u. Bd. LXIX, S. 217. — <sup>5)</sup> Krystallgestalten. Wien 1858, S. 21. — <sup>6)</sup> Zürich. Mittheil. Bd. III, S. 468; Pharm. Centralbl. 1854, S. 930.

2. Mit Säuren und Alkoholen. Der Krümelzucker verbindet sich beim längeren Erhitzen mit den Säuren unter Abscheidung von Wasser in ähnlicher Weise wie Glycerin, Rohrzucker und ähnliche Körper. Diese von Berthelot<sup>1)</sup> zuerst künstlich dargestellten Verbindungen gehören nach ihm zur Classe der Saccharide (s. unter Zucker); manche solcher Verbindungen sind schon früher, namentlich aber in der neueren Zeit als natürlich und nicht selten vorkommend erkannt und als Glucoside bezeichnet.

Die Glucoside lassen sich von 1, 2, 3 und 4 At. Glucose oder Glucosan ableiten, und danach theilt Berthelot sie in Monoglucoside, Diglucoside, Triglucoside und Tetraglucoside. Die von Säurehydraten ableitbaren Glucoside enthalten die Elemente von 1, 2, 3, 4, 5, 6 Atomen einer einbasischen Säure, oder statt je 2 respective 3 At. einer einbasischen Säure 1 At. einer zweibasischen respective einer dreibasischen Säure; bei der Verbindung des Zuckers mit dem Säurehydrat sind dann 2, 4, 6, 8, 10 oder 12 At. Wasser abgeschieden.

Die künstlichen Glucoside der Säuren bilden sich beim längeren Erhitzen von Säurehydraten mit Glucose, zuweilen auch mit Rohrzucker der hierbei dann zuerst in Glucose übergeht; ebenso werden Glucoside aus Trehalose zuweilen aus Dextrin und selbst aus Cellulose erhalten, aber erst bei etwas höherer Temperatur als aus Glucose.

Die Glucoside sind in ihren Eigenschaften sehr verschieden, viele schmecken bitter, manche sind unlöslich in Wasser, aber häufig löslich in Weingeist und Aether. Die Glucoside werden beim Erhitzen mit Wasser meistens kaum verändert. Sie werden bei fortgesetztem Erhitzen mit verdünnten Säuren meistens zerlegt unter Abscheidung von Glucose, die sich aber häufig sogleich weiter zersetzt; neben dem Zucker scheidet sich bei manchen Glucosiden ein neutraler Paarling ab (so Saligenin aus dem Salicin, Benzoylwasserstoff aus dem Amygdalin, Phloretin aus Phlorhizin, und andere); bei anderen Glucosiden scheidet sich ein Säurehydrat ab (so aus der Galläpfelgerbsäure die Gallussäure, salicylige Säure aus Helicin, dann Benzoësäure, Buttersäure u. s. w. aus den künstlichen Glucosiden).

Auch wässrige Alkalien zerlegen die Glucoside, nur wird dadurch der abgeschiedene Zucker sogleich weiter zersetzt. Ebenso bewirken Fermente die Zerlegung der Glucose unter Ueberführung des Zuckers in Weingeist.

Die Glucoside sind nicht flüchtig, beim Erhitzen für sich werden sie zersetzt häufig unter Entwicklung des Geruchs nach verbranntem Zucker. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie und verkohlt sie in der Wärme; gelöstes weinsaures Kupferoxyd-Kali oxydirt sie unter Abscheidung von Kupferoxydul.

Die meisten Glucoside sind noch unvollständig bekannt; erst in der neuesten Zeit sind die meisten natürlichen Glucoside als solche erkannt; bei sehr vielen ist es noch unentschieden, ob sie Glucose oder eine andere Zuckerart enthalten. Die künstlichen Glucoside sind bis jetzt nur von Berthelot<sup>2)</sup> untersucht.

Die natürlichen Glucoside werden unter den betreffenden Artikeln Amygdalin, Arbutin, Salicin, Galläpfelgerbsäure, Phlorhizin u. s. w. abgehandelt; hier sollen nur einige künstliche von

<sup>1)</sup> Chim. organ. sur la synthèse. Paris 1860, T. II, p. 271. — <sup>2)</sup> A. n. O.



Berthelot dargestellte Verbindungen der Art beschrieben werden, die von Säurehydraten sich ableiten. Sie werden in der angegebenen Weise durch 50- bis 60stündiges Erhitzen auf 100° bis 120°C. der Säurehydrate mit Traubenzucker erhalten, oder auch mit anderen Zuckerarten, Rohrzucker, Trehalose, selbst mit Dextrin und Cellulose (Baumwolle, Papier u. s. w.); doch erfordert dann die Bildung eine höhere Temperatur von 180° bis 200°C. Ob diese letzteren Verbindungen alle aber auch mit den aus Glucose dargestellten identisch sind, ist noch nicht bestimmt nachgewiesen. Diese Glucoside sind meistens neutral, einige sind sauer, sie sind theils fest einige flüssig, und verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit und Zersetzbarkeit im Wesentlichen wie angegeben. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in alkoholischer Lösung geben sie meistens die Aetherverbindung der betreffenden Säure neben Zucker; durch wässrige Säure und Alkalien werden sie wie die Fette zersetzt, concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie; sie reduciren das weinsaure Kupferoxyd-Kali.

Traubenzucker-Benzoesäure, Glucobenzoesäure, Dibenzoylglucose, Benzoësäure-Glucosid:  $C_{40}H_{18}O_{14}$ . Sie enthält die Elemente von Glucosan und Benzoësäurehydrat minus Wasser:  $C_{12}H_{10}O_{10} + 2 C_{14}H_6O_4 - 4 H_2O$ . Man erhält diese Verbindung durch längeres Erhitzen von Benzoësäurehydrat mit trockenem Traubenzucker oder Rohrzucker auf 100° bis 120°C. in zugeschmolzenen Röhren. Die Masse wird mit kohlensaurem Kali und wenig kaustischem Alkali gesättigt, dann rasch mit Aether ausgezogen, und das Filtrat nöthigenfalls nach Behandlung mit Thierkohle verdampft. Dieser Körper ist eine neutrale öartige Flüssigkeit von eigenthümlichem bitteren gewürzhaftem Geschmack: sie ist wenig löslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie macht auf Papier bleibende Fettflecken.

Traubenzucker-Bernsteinsäure, Glucosuccinylsäure, Glucobernsteinsäure. Durch Erhitzen von gleichen Atomen Rohrzucker und Bernsteinsäure auf 120° bis 130°C. wird ein brauner Syrup erhalten, eine saure Verbindung von Glucose, welche mit Kalk ein in Wasser unlösliches in Alkohol lösliches Salz giebt (van Bemmelen<sup>1)</sup>).

Traubenzucker-Buttersäure, Dibutyrylglucose, Buttersäure-Glucosid,  $C_{28}H_{22}O_{14}$  ( $= C_{12}H_{10}O_{10} + 2 C_8H_8O_4 - 4 H_2O$ ), entsteht durch Erhitzen von wasserfreiem Traubenzucker mit Buttersäurehydrat in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°C. Durch Neutralisiren mit Alkali und Ausziehen mit Aether, in gleicher Weise wie bei der vorhergehenden Verbindung angegeben, erhält man diese Verbindung, die sich verhältnissmässig reichlich bildet als eine neutrale ölige gelbliche Flüssigkeit, sie löst sich ein wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, hat einen eigenthümlichen schwachen aromatischen Geruch dem Butyrin ähnlich, macht auf Papier bleibende Fettflecken.

Buttersäure bildet mit Dextrin und mit Cellulose erhitzt Verbindungen, welche sich durchaus ähnlich verhalten, und wohl identisch damit sind.

Traubenzucker-Citronsäure, Glucohexacitronsäure,  $C_{84}H_{56}O_{92}$  (?) ( $= C_{12}H_{10}O_{10} + 6 C_{12}H_8O_{14} - 2 H_2O$ ), bildet sich beim Erhitzen von Citronsäure mit Glucose. Die Säure ist frei noch nicht dargestellt, ist wie es scheint einbasisch. Das Kalksalz und das Magnesia-

<sup>1)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 436.

salz in der bei den Traubenzucker-Weinsäuren (s. unten) angegebenen Weise dargestellt, sind in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich; sie reduciren das weinsaure Kupferoxyd-Kali.

Traubenzucker - Essigsäure, Hexacetglucose, Essigsäure-Glucosid,  $C_{36}H_{22}O_{22}$  ( $= C_{12}H_{10}O_{10} + 6 C_4H_4O_4 - 12HO$ ), wird wie die vorige Verbindung aus Glucose oder Rohrzucker und Essigsäurehydrat dargestellt. Diese Verbindung ist farblos, ölarartig, schmeckt ausserordentlich bitter und hat einen schwachen an Kornöl erinnernden Geruch, sie löst sich in Wasser aber nicht in allen Verhältnissen, leicht in Alkohol oder Aether; zum Sieden erhitzt kocht sie unter Zersetzung und Verbreitung des Geruchs nach Caramel.

Traubenzucker - Phosphorsäure bildet sich nur in kleiner Menge beim Erhitzen von Glucose mit Phosphorsäure.

Traubenzucker - Schwefelsäure, Glucotetraschwefelsäure, *Acide sulfosaccharique* von Péligot; *Acide tetraglucososulfurique* von Berthelot. Diese gepaarte Säure bildet sich beim Zusammenbringen von Glucose und concentrirter Schwefelsäure. Von Péligot dargestellt. Formel im freien Zustande wahrscheinlich:  $xHO. 4 C_{12}H_{10}O_{10}.S_2O_6$ . Zur Darstellung der Säure mischt man 1 Thl. im Wasserbade geschmolzenen Traubenzucker unter beständigem Umrühren und unter Abkühlen mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. concentrirter Schwefelsäure, so dass jede Erhitzung möglichst vermieden wird. Man vertheilt das Gemisch in Wasser, sättigt mit kohlensaurem Kalk, fällt das Filtrat mit essigsaurem Baryt, und die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig. Ist die von Barytsulfat abfiltrirte Flüssigkeit gefärbt, so fallen die ersten Theile Bleiessig die färbenden Theile, der spätere Niederschlag ist rein weiss. Durch Zerlegen des reinen in Wasser vertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas wird die Traubenzuckerschwefelsäure in wässriger Lösung erhalten. Diese Lösung reagirt sauer, schmeckt sauer aber zugleich süsslich, sie zerfällt beim Abdampfen selbst im Vacuum, leichter in der Wärme in Glucose und Schwefelsäure. Die Säure bildet mit den Basen fast nur lösliche Salze; nur durch Füllen mit Bleiessig wird ein unlösliches basisches Salz erhalten, dessen empirische Zusammensetzung ist:

$8PbO.C_{48}H_{40}O_{40}.S_2O_6$ ; nach Berthelot:  $8PbO.C_{48}H_{39}O_{39}.S_2O_6$ .

Traubenzucker-Stearinsäure, Distearylglucose, Stearinsäure-Glucosid,  $C_{84}H_{78}O_{14}$  ( $= C_{12}H_{10}O_{10} + 2 C_{36}H_{36}O_4 - 4HO$ ), bildet sich beim Erhitzen der Bestandtheile auf  $120^\circ C.$ , so wie aus Rohrzucker Trehalose oder Stärkmehl bei  $180^\circ C.$ , und aus Cellulose bei  $200^\circ C.$  Es ist eine farblose dem Stearin ähnliche Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter noch in Aether.

Traubenzucker-Weinsäure, Glucobiweinsäure,  $C_{28}H_{18}O_{30}$  ( $= C_{12}H_{10}O_{10} + 2 C_8H_6O_{12} - 4HO$ ), wird durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von Weinsäure mit Rohrzucker auf  $120^\circ C.$  erhalten; man scheidet es als Kalksalz von überschüssiger Weinsäure und Zucker in gleicher Weise wie bei der folgenden Säure. Die Säure ist zweibasisch. Das Kalksalz  $2CaO.C_{28}H_{16}O_{28} + 2HO$  ist (bei  $110^\circ C.$  getrocknet) löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Es reducirt die alkalische Kupferlösung.

Traubenzucker - Vierfach-Weinsäure, Glucotetraweinsäure,  $C_{44}H_{26}O_{50}$  ( $= C_{12}H_{10}O_{10} + 4 C_8H_6O_{12} - 8HO$ ), bildet sich beim längern Erhitzen (1 bis 2 Tage) von gleichen Theilen Weinsäure

und Glucose in offenen Gefäßen auf 120°C.; die erkaltete Masse wird mit Wasser zerrieben und mit kohlensaurem Kalk gesättigt; das Filtrat wird mit dem doppelten Volumen Weingeist gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit schwachem Weingeist nochmals in Wasser gelöst, wieder mit Weingeist gefällt, und das Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist zum dritten Mal wiederholt, um allen Zucker zu trennen. Durch Zerlegen des Kalksalzes mit Oxalsäure wird die freie Traubenzuckerweinsäure in wässriger Lösung erhalten; diese Lösung ist nicht gährungsfähig, sie zerfällt beim Kochen allmähig rascher nach Zusatz von Schwefelsäure in Glucose und Weinsäure.

Nach Berthelot's Ansicht kommt diese Säure in den Weintrauben zur Zeit der Reife vor; sie kann aus deren Saft durch Sättigen mit Kreide, Fällen der Lösung mit Weingeist, und wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhalten werden.

Die Glucotetraweinsäure ist vierbasisch; viele dieser Salze sind löslich in Wasser. — Das Baryt-, Blei- und Magnesiasalz können aus dem erhitzten Gemenge von Weinsäure und Zucker nach dem Sättigen mit dem entsprechenden Carbonat in der angegebenen Weise wie das Kalksalz dargestellt werden.

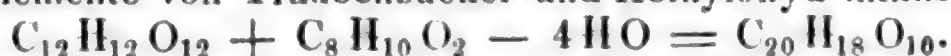
Das saure Bleioxydsalz ist:  $2 \text{Pb O} \cdot \text{C}_{44} \text{H}_{24} \text{O}_{48} + 12 \text{H O}$ . Das Wasser geht bei 110°C. fort.

Das neutrale Bleisalz ist unlöslich.

Das Kalksalz,  $4 \text{Ca O} \cdot \text{C}_{44} \text{H}_{22} \text{O}_{46} \cdot 4 \text{H O} + 15 \text{aq.}$ , ist ein weisses lockeres amorphes Pulver, es verliert bei 110°C. 15 Aeq. (14,1 Proc.) Wasser. Es reducirt die alkalische Kupferlösung.

Das Magnesiasalz,  $8 \text{Mg O} \cdot \text{C}_{44} \text{H}_{22} \text{O}_{46} + 12 \text{H O} + 36 \text{aq.}$ , verliert bei 110°C. 36 Aeq. (26,4 Proc.) Wasser; es reducirt das gelöste weinsaure Kupferoxyd-Kali.

Aethyl-Traubenzucker, Aethyl-Glucose, Aethyl-Saccharid. Ein Zersetzungsproduct bis jetzt nur aus Rohrzucker dargestellt, welches aber Glucose oder vielleicht Glucosan enthält, in welchem Wasserstoff durch Aethyl substituirt ist. Von Berthelot<sup>1)</sup> dargestellt und untersucht. Formel:  $\text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{O}_{10}$  d. i.  $\text{C}_{12} \text{H}_8 (\text{C}_4 \text{H}_5)_2 \text{O}_{10}$ ; es enthält die Elemente von Traubenzucker und Aethyloxyd minus Wasser:



Es wird erhalten, wenn Bromäthyl und Kalihydrat mit Rohrzucker mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100°C. erhitzt wird; man zieht die Masse mit Aether aus; beim Verdunsten bleibt dann Aethylglucose als farbloses Oel zurück, es hat einen schwachen angenehmen Geruch, löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether, aus dieser Lösung wird es durch Thierkohle fast vollständig gefällt, es ist nicht flüchtig; es reducirt die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt unter Bildung von Traubenzucker und Alkohol.

Die Glucose ist nach dem ausführlich Besprochenen ausgezeichnet und leicht erkennbar durch ihr Verhalten; als besonders charakteristisch können folgende Reactionen und Eigenschaften angesehen werden: Die blumenkohlähnliche Krystallisation, die Art wie die Stärke und Veränder-

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LX, p. 103; Chim. org. sur la synthèse. Paris 1860, T. II, p. 301.



lichkeit des Rotationsvermögens; die leichte Zersetzbarkeit mittelst Alkalien und die Bildung einer gepaarten Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure; die Fällung der Lösung von Eisenchlorid mit weinsaurem und kohlensaurem Natron beim Erhitzen nach Zusatz von Glucose (Löwenthal); die Reduction von weinsaurem Kupferoxyd-Kali in alkalischer Lösung ziemlich bald in der Kälte, augenblicklich beim Erhitzen (Trommer); die Reduction von Wismuthsalz bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali (Böttger), die Reduction von Silbersalz und von Indigo in alkalischer Lösung (Mulder), die Entfärbung einer alkalischen Lösung von Ferridecyankalium (Gentele), die Caramelisirung durch Zinnchlorid (Maumené); das Verhalten gegen doppelt-chromsaures Kali welches dadurch nicht reducirt wird, und das Verhalten gegen eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul welche bei Gegenwart von Glucose durch Kali beim Erhitzen nicht gefällt wird, oder nur einen schmutzig hellbraunen Niederschlag giebt (Reich) (s. das Verhalten ausführlich oben unter Zersetzungen des Traubenzuckers S. 1002 u. folgd.).

Von dem Rohrzucker unterscheidet der Traubenzucker sich wesentlich durch die Zusammensetzung, die Unfähigkeit grössere Krystalle zu bilden, die Veränderlichkeit und Stärke der Polarisation, das Gelbwerden bei Einwirkung von Alkalien, die Bildung einer gepaarten Schwefelsäure bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure ohne dabei verkohlt zu werden, durch die vollständige und augenblickliche Reduction von (10 Aeq.) Kupferoxyd in alkalischer Lösung beim Erhitzen, durch die Reduction von Wismuthsalz bei Gegenwart von Alkali, dadurch dass er doppelt-chromsaures Kali beim Erhitzen nicht reducirt und die Bildung eines blauen Niederschlages in salpetersaurem Kobaltoxydul durch Kali verhindert. Viele dieser Reactionen zeigen selbst die Gegenwart von Traubenzucker bei vorwaltendem Rohrzucker <sup>1)</sup>.

Mit dem Milchzucker hat der Traubenzucker die Eigenschaft gemein, viele Körper leicht zu reduciren, so namentlich die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd; aber die Glucose unterscheidet sich doch durch die grössere Löslichkeit, die Stärke der Polarisation, durch die Unveränderlichkeit bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und unmittelbares Zerfallen in Kohlensäure und Weingeist bei Einwirkung von Hefe (Milchzucker bildet Galactose), durch die Producte der Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure (Glucose giebt Zuckersäure und Oxalsäure, während Milchzucker hauptsächlich Schleimsäure giebt).

Von dem nahestehenden Fruchtzucker des Malzes (s. Anhang S. 1015) und dem linksdrehenden Fruchtzucker (Levulose s. Anhang S. 1016) unterscheidet der Krümelzucker sich besonders durch die Rotation, zum Theil durch Löslichkeitsverhältnisse. Die Glucose lässt sich in Lösungen leicht durch die angegebenen Reactionen erkennen, so wie durch die Leichtigkeit des Eintritts der weinigen Gährung bei Gegenwart von Hefe. Selbst wenn der Zucker von fremden Substanzen begleitet ist, treten oft unmittelbar die angegebenen Reactionen deutlich ein wie im Obstsaft, im diabetischen Harn u. s. w. Um deutlichere Reaction zu erhalten ist es oft zweckmässig die Beimengungen durch Bleiessig oder Farbstoffe durch Thierkohle zuerst zu entfernen; da bei Gegenwart von Beimengungen we-

<sup>1)</sup> Vergl. Guibourt, Journ. de pharm. [3.] T. XIII. p. 263; Jahresber. 1848, S. 983; Reich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 70; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 985.

nigstens im Harn durch den Bleiessig auch Zucker gefällt werden soll, so fällt man den mit Bleizuckerlösung ausgefällten Harn mit Bleiessig und Ammoniak; dieser Niederschlag wird dann mit Oxalsäure zersetzt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, darauf mit Essigsäure angesäuert, und nach dem Eindampfen der Zucker durch Alkohol ausgezogen, worauf das Filtrat verdampft wird. Oder man mischt den Harn mit dem vierfachen Volumen Alkohol, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit eine Lösung von Kali und Alkohol und lässt 24 Stunden stehen, beim Abgiessen findet sich dann eine Krystallrinde von Traubenzucker-Kali, in welchem der Zucker leicht erkannt wird (Brücke<sup>1)</sup>). In ähnlicher Weise lässt sich der Zucker auch aus anderen thierischen Substanzen ausscheiden.

Zur quantitativen Bestimmung von Fruchtzucker kann in reinen Lösungen das specifische Gewicht, sonst die optische Probe [Pohl<sup>2)</sup>] hat Formeln gegeben zur Berechnung der Menge von Traubenzucker in Lösungen nach dem Drehungsvermögen] oder die Gährungsprobe dienen, oder die Reduction mittelst alkalischer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali (s. Saccharimetrie). Gentile<sup>3)</sup> benutzt das Verhalten der alkalischen Lösung von Ferridcyankalium auch zur quantitativen Bestimmung von Glucose, indem 100 Cub.-Cent. einer Lösung von 10,980 Grm. Ferridcyankalium und 5,5 Kalihydrat in Wasser 1,000 Grm. Rohrzucker oder 1,05 Grm. Traubenzucker entsprechen. Nach Stammer<sup>4)</sup> ist diese Flüssigkeit jedoch nicht so empfindlich wie die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali.

Der natürliche Traubenzucker findet im Traubensaft und anderen Obstsäften seine Verwendung; künstlich dargestellter Traubenzucker wird vielfach dem Traubensaft zugesetzt, um den Wein alkoholreicher zu machen (Gallisiren s. unter Wein), und dient zu gleichem Zweck in der Bierbrauerei um an Malz zu sparen; man wendet hier zuweilen nicht krystallisirten oft unreinen Traubenzucker, sogenannten Traubensyrup oder Dextrinsyrup an, welcher unmittelbar durch Eindampfen der rohen Stärkezuckerlösung erhalten wird; er ist meistens gefärbt und enthält wohl oft Dextrin und Fruchtzucker, was die Krystallisation der Glucose verhindert.

#### A n h a n g.

Es erscheint zweckmässig, anhangsweise zum Traubenzucker die chemisch ganz ähnlichen weniger genau bekannten Zuckerarten des Malzes und der Früchte zu beschreiben, welche häufig als mit Traubenzucker identisch angesehen und erst in neuester Zeit unterschieden sind.

#### Maltose.

Malzzucker, Malzfruchtzucker, Malzglucose. Der im Malz der gekeimten Gerste enthaltene oder durch Einwirkung der Diastase auf Stärkmehl so wie bei der freiwilligen Zersetzung des Stärkmehlkleisters entstehende Zucker weicht in einigen Eigenschaften von der gewöhnlichen Glucose ab, ob auch im ganz reinen Zustande scheint

<sup>1)</sup> Bericht d. Wiener Akad. d. Wissenschaft. Bd. XXX, S. 261; Bd. XXXIX, S. 10; Chem. Centralbl. 1858, S. 705; 1860, S. 231. — <sup>2)</sup> Bericht d. Wiener Akad. Bd. XXI, S. 492; Chem. Centralbl. 1857, S. 11. — <sup>3)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLII, S. 68 u. 139; Bd. CLVIII, S. 427; Chem. Centralbl. 1859, S. 504; 1861, S. 91. — <sup>4)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 40; Chem. Centralbl. 1860, S. 870.

noch nicht erwiesen. Dieser Malzzucker bildet sich wie es scheint auch zuerst bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Stärkmehl, geht aber bei anhaltender Einwirkung dann in gewöhnliche Glucose über.

Der Malzfruchtzucker lässt sich aus Stärkmehl und Diastase nach dem oben (S. 998) angegebenen Verfahren darstellen.

Die Maltose ist der gewöhnlichen Glucose sehr ähnlich, hat gleiche Zusammensetzung, krystallisirt wie diese, und ist ihr auch in den Eigenschaften ganz ähnlich; nur löst sich die Maltose weniger leicht in Alkohol; ihre Lösung polarisirt nach rechts aber etwa dreimal so stark als Glucose, und das Rotationsvermögen der Lösung bleibt constant, es nimmt beim Stehen nicht ab wie das der Glucose. Wässerige Alkalien wirken auf Malzfruchtzucker weniger leicht zersetzend ein als auf Glucose; durch Kochen mit verdünnter Säure geht er in diese letztere Zuckerart über. Die Maltose gährt so leicht wie Glucose, und zerfällt in Alkohol und Kohlensäure ohne zuerst in Glucose überzugehen (Dubrunfaut<sup>1)</sup>).

### Levulose.

Linksdrehender Fruchtzucker, Links-Glucose, Fruchtzucker zum Theil, Schleimzucker zum Theil. Als Fruchtzucker oder Schleimzucker ist oft ein unkrystallisirbarer Zucker von dem krystallisirbaren Traubenzucker als verschieden aber isomer unterschieden. Das optische Verhalten dieser Körper zeigt, dass die so bezeichneten Körper meistens Gemenge sind von optisch verschiedenen Zuckerarten, oder auch von Zucker mit Dextrin Gummi und anderen Körpern. Dubrunfaut hat dann durch seine Untersuchungen gezeigt, dass hier neben einer rechtsdrehenden Glucose, der gewöhnlichen, eine linksdrehende enthalten sei, die deshalb Levulose genannt ist.

Der linksdrehende Fruchtzucker findet sich in vielen reifen sauren Früchten, so in den Trauben, Kirschen, Stachelbeeren, dann im flüssigen Zucker des Honigs (Chylariose oder Chulariose von Soubeiran), in dem durch Säuren veränderten Rohrzucker — modificirten oder invertirten Zucker (s. unten) —, in dem durch Einwirkung von Wärme auf Rohrzucker entstandenen Schleimzucker. Er findet sich hier immer gemengt mit rechtsdrehender Glucose.

Beim Einwirken von Säuren wie von Hefe auf Rohrzucker bildet sich neben Levulose auch Glucose, so dass man immer ein Gemenge beider hat. Ein solches Gemenge von gleichen Theilen beider Zuckerarten ist der modificirte Zucker oder Invertzucker (*Sucre inverti*, s. unter Zucker). Auch die Früchte enthalten nach Baignet<sup>2)</sup> anfangs wohl nur Rohrzucker, welcher durch Einwirkung von Säuren in ein Gemenge von gleichen Theilen Glucose und Levulose übergeht; indem sich erstere vorzugsweise weiter zersetzt, bleibt Levulose in etwas grösserer Menge zurück, doch findet sie sich nie ganz frei von Rechts-Glucose in den Früchten. Rein wird die Levulose durch fortgesetzte Einwirkung von verdünnten Säuren auf Inulin erhalten (Biot. Dubrunfaut<sup>3)</sup>).

Man kann Glucose und Levulose so trennen, dass man 10 Grm.

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 178; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 441. — <sup>2)</sup> Baignet, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 264. — <sup>3)</sup> Gélis, Compt. rend. T. XLVIII, p. 1062; Chem. Centralbl. 1859, S. 712; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVII, p. 234.



des Gemenges beider (Invertzucker) mit 6 Grm. Kalkhydrat und 100 Grm. Wasser mischt; man lässt die Masse stehen und giesst dann ab, Glucose-Kalk ist in dem flüssigen Theile enthalten, der Levulose-Kalk bildet den festen Rückstand; er wird abgewaschen mit Oxalsäure zersetzt, und das Filtrat im Wasserbad abgedampft (Dubrunfaut<sup>1)</sup>). Auf gleiche Weise lässt sich Levulose aus Fruchtsäften erhalten.

Die Levulose ist ein farbloser Syrup, der so süß wie Rohrzucker schmeckt, leicht löslich in Wasser und Branntwein (leichter als Glucose), unlöslich in absolutem Alkohol. Die Lösung polarisirt links:  $[\alpha]_D = -106^\circ$  bei  $15^\circ\text{C.}$ ; das Rotationsvermögen nimmt beim Erwärmen ab, so dass es bei  $52^\circ\text{C.} = -79,5^\circ$ , bei  $90^\circ\text{C.} = 53^\circ$  ist. Die Levulose verhält sich sonst im Wesentlichen wie Glucose; sie wird aber schon etwas über  $100^\circ\text{C.}$  leicht zersetzt; es bildet sich der dem Glucosan entsprechende Levulosan:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ , eine farblose Flüssigkeit, deren Rotationsvermögen ist:  $[\alpha]_D = +15^\circ$ . Durch Behandeln mit kochendem Wasser oder mit verdünnten Säuren wird der Levulosan wieder zu Levulose.

Auch verdünnte Säuren zersetzen in der Wärme Levulose leichter als Glucose, während Alkalien und Hefe die Glucose leichter zersetzen (Berthelot). Die Levulose bildet mit viel Kalk eine Verbindung:  $3\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$ , die mikroskopische Nadeln bildet, wenig löslich ist, an der Luft aber bei Gegenwart von Licht und Wasser unter Zersetzung des Zuckers zerfließt.

Die Levulose bildet mit weniger Kalk eine lösliche Verbindung, welche sich an der Luft auch leicht zersetzt.

Die Levulose kommt demnach in vielen wesentlichen Eigenschaften überein mit Glucose; sie unterscheidet sich hauptsächlich durch den amorphen Zustand, grössere Süßigkeit und grössere Löslichkeit in Alkohol, besonders durch das Rotationsvermögen, durch die leichtere Zersetzbarkeit bei Einwirkung von Wärme oder Säuren und durch die weniger leichte Zersetzung mittelst Einwirkung von Hefe oder alkalischen Flüssigkeiten.

Fe.

Traubenzuckerschwefelsäure, Traubenzuckerweinsäure u. a. m., s. unter Traubenzucker S. 1012.

Traumaticin (von *τραυματικός*, Wunden heilend) hat man eine Auflösung von Gutta percha in Chloroform genannt, weil sie bei Hautkrankheiten mit günstigem Erfolg benutzt ist.

Traversellit nannte Th. Scheerer<sup>2)</sup> die bei Traversella in Piemont vorkommenden, von R. Richter analysirten Pseudomorphosen des Amphibol nach Augit, welche er als Paramorphosen betrachtete. Diese Pseudomorphosen sind dadurch bemerkenswerth, dass die Gestalt der Augitkrystalle erhalten blieb, während die Substanz in Folge von Umwandlung fasrig krystallisirte, wodurch die Augitkrystalle aus parallellaufenden Fasern zusammengesetzt sind. Als Paramorphosen würden diese Krystalle benannt werden müssen, wenn Augit und Amphi-

<sup>1)</sup> Dubrunfaut, Ann. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 169; Compt. rend. T. XXIX, p. 51; T. XLII, p. 803; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 418; Bd. LXIX, S. 208; — Bouchardat, Compt. rend. T. XXV, p. 274. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 109.

bol in ihrer Zusammensetzung durch dieselbe Formel ausgedrückt werden könnten, was zum Theil angenommen wird. K.

Travertino werden die besonders bei Tivoli, Viterbo, Ascoli u. a. O. im mittleren Italien vorkommenden Kalktuffe genannt. K.

Treber, Träber heissen in der Technik vielfach die beim Ausziehen löslicher Substanzen zurückbleibenden unlöslichen werthlosen Theile; man bezeichnet als Treber speciell die nach dem Abziehen der Würze bei der Bierbrauerei (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1046) und bei der Brauntweinbrennerei (s. Spiritusfabrication Bd. VIII, S. 112), bei der Zuckerfabrication nach dem Abpressen der Rüben u. s. w. bleibenden unlöslichen Rückstände. Bei der Brantweinbrennerei wird die Würze meistens nicht von den Trebern oder den unauslöslichen Theilen getrennt, sondern das Gemenge die Meische wird abdestillirt, wo dann die Treber mit Wasser stark verdünnt als „Schlempe“ (s. Bd. VII, S. 356 und Bd. VIII, S. 137) zurückbleiben. Auf der Oberfläche der beim Bierbrauen erhaltenen Treber setzt sich ein graulich gelber zarter Schlamm ab der sogenannte „Oberteig“; er besteht aus zerplatzten und aufgequollenen Zellentheilen, aus ungelöstem Stärkmehl, Pflanzenfibrin und geronnenem Eiweiss gemengt mit Würze; nach Schlossberger enthält dieser Teig im trockenen Zustande 20 bis 30 Proc. Stärkmehl und 25 bis 30 Proc. Eiweissstoffe neben phosphorsauren Salzen; wegen dieser Bestandtheile hat man die Verwendung des Oberteigs als Zusatz bei Bereitung von Brot empfohlen. Die Zusammensetzung der eigentlichen Treber ist natürlich nach der Beschaffenheit des verwendeten Malzes und dem Verfahren beim Meischen wechselnd; 100 Thle. Malz geben im Kleinen 26 bis 30 Proc. im Grossen wegen der unvollständigeren Entziehung der löslichen Theile 33 bis 38 Proc. trockene Treber; diese enthalten im frischen Zustande nach dem Abfliessen der Würze 75 bis 82 Proc. Wasser. Als Beispiel für die Zusammensetzung von Meischtrebern mögen folgende Zahlen dienen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stärkmehl und stickstofffreie Bestandtheile . . . . .	51,6	43,2	45,4	52,3	44,6	24,4	—	—	—	50,4
Fett . . . . .	—	—	—	6,7	1,9	1,7	6,2	5,4	—	4,9
Eiweissstoffe . . . . .	16,9	19,3	21,4	24,7	19,2	25,0	25,0	24,6	19,0	14,6
Zellensubstanz . . . . .	27,1	34,6	27,8	12,1	29,1	43,8	65,0	66,2	76,4 <sup>1)</sup>	24,4
Asche . . . . .	4,4	5,1	5,4	4,2	5,2	5,5	3,3	3,3	4,6	4,8
Alkoholextract . . . . .	—	—	—	—	—	—	0,4	0,4	—	—

Nr. 1 und 2 Treber von gutem Lagerbier, Nr. 3 von Dünnbier nach Ritthausen<sup>2)</sup>, Nr. 4 Treber des Sommerbiers in München nach Mayer<sup>3)</sup>, Nr. 5 und 6 Treber nach Oudemanns<sup>4)</sup>, Nr. 7 und 8 Treber von vollständig extrahirtem Malz nach Stein<sup>5)</sup>, Nr. 9 Treber von sächsischem Lagerbier und Nr. 10 von böhmischem oberjährigem

1) Fett, Faser und stickstofffreie Substanzen. — 2) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 312. — 3) Zeitschr. d. landw. Vereins in Bauzen 1856, S. 363; Wagner's Jahreshr. 1856, S. 231. — 4) Mulder, Chemie des Bieres, Leipzig 1858, S. 287. — 5) Polyt. Centralbl. 1860, S. 573.

Bier <sup>1)</sup>. Die Asche der Treber ist von Scheven <sup>2)</sup> und von Mayer <sup>3)</sup> untersucht.

	I.	II.		I.	II.
Kali . . . . .	4,4	3,9	Eisenoxyd . . . . .	—	4,4
Natron . . . . .	1,1	0,5	Kieselsäure . . . . .	39,1	25,3
Kalk . . . . .	11,3	11,9	Phosphorsäure . . . . .	35,4	40,5
Magnesia . . . . .	8,7	11,5	Schwefelsäure . . . . .	—	1,5

Fe.

Treenium. Boase glaubte in einem Fossil von Treene in England einen eigenthümlichen Körper gefunden zu haben nach seiner Meinung das Oxyd eines neuen Metalls, das er nach dem Fundort Treenium nannte <sup>4)</sup>. Die Existenz dieses angeblichen Metalloxydes hat sich nicht bestätigt.

Trehala, Tricala. Eine aus Persien stammende Substanz, bestehend aus hohlen Cocons einer den Kornwürmern verwandten Coleoptere, *Larinus maculatus* Faldermann. Die Larve dieses Insects frisst die Zweige von *Echinops persica*, um sich von dem darin enthaltenen Zucker Stärkmehl und Gummi zu nähren; es giebt diese Stoffe aber grösstentheils wieder von sich um den Cocon zu bilden. Der organische Theil der Trehala besteht nach einer Untersuchung von Guibourt aus 66,5 Stärkmehl, 4,6 wenig löslichem Gummi, 28,9 Zucker und Bitterstoff; sie enthält eine eigenthümliche Zuckerart die Trehalose (s. d. Art.); das Stärkmehl ist verschieden von dem der Kartoffel, und verhält sich viel mehr wie das des Sago, oder mehr noch des Traganth. Die Trehala gab 4,6 Asche, wovon 3,0 in Wasser lösliche (kohlensaures und schwefelsaures Alkali mit Chloralkalimetallen nebst wenig Alkaliphosphat), 1,4 unlösliche Salze (hauptsächlich kohlensaurer Kalk mit wenig phosphorsaurem Eisenoxyd) und 0,2 Sand. Die Trehala bildet Cocons von Ei- oder Kugelform, von der Grösse einer grossen Olive, etwa  $\frac{3}{4}$  Zoll lang, sie haben eine rauhe körnige Aussenseite von erdigem Ansehen, die innere Fläche ist dicht, glatt und hart, weiss oder gefärbt. Die Cocons enthalten oft Blätter- oder Blüthentheile von *Echinops* beigemengt, zuweilen ist auch das Thier darin. Die Trehala schmeckt süsslich, sie schwillt im Wasser auf und verwandelt sich in einen dicken schleimigen Kleister.

Die Trehala, von den Persern als Nestzucker bezeichnet, wird bei ihnen wie im ganzen Orient häufig angewendet, besonders als Decoct bei Brustkrankheiten.

Diese Substanz ward zuerst vom Pater Ange in seiner Uebersetzung der *Pharmacopoea persica* (Paris 1681) erwähnt (D. Hanbury); sie fand sich 1855 in der türkischen Abtheilung der Pariser Ausstellung und ward danach von Guibourt <sup>5)</sup> untersucht, während Berthelot den darin enthaltenen Zucker als eigenthümlich erkannte; Hanbury <sup>6)</sup> beschrieb die im Buits'schen Museum vorhandene Substanz.

Trehalose. Ein dem Rohrzucker und der Mycose ähnliche mit letzterer vielleicht identische Zuckerart, aus der Trehala (s. d. Art.)

<sup>1)</sup> Chem. Ackersmann 1861, S. 218; Wagner's Jahresber. 1861, S. 453. —

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI. — <sup>3)</sup> Ebendas. S. 312. — <sup>4)</sup> Thomson's Record 1836, July; Pharm. Centralbl. 1836, S. 616. — <sup>5)</sup> Gaz. méd. de Paris 1858, Nr. XXVII; Buchn. N. Repert. Bd. VII, S. 413. — <sup>6)</sup> Proceedings of Linnean Soc. Mai 1859; Buchn. N. Repert. Bd. VIII, S. 535.



stammend. Von Berthelot<sup>1)</sup> zuerst dargestellt und untersucht. Die Formel des bei 100° C. getrockneten Zuckers ist  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (isomer mit Rohrzucker), der krystallisirte Zucker ist  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ .

Die Trehalose ist bis jetzt nur in der Trehala (s. d. Art.) gefunden; sie kommt in Zusammensetzung, Krystallform, dem Verhalten in der Wärme und den meisten Eigenschaften mit der Mykose, dem Zucker des Mutterkorns überein, nur verliert sie das Krystallwasser leichter und hat ein stärkeres Rotationsvermögen. Berthelot<sup>2)</sup> erklärt in seiner Abhandlung, dieser Unterschiede wegen läge ein erheblicher Grund vor beide Zuckerarten noch nicht als identisch anzusehen. In seiner *Chimie organique fondée sur la synthèse*<sup>3)</sup> führt er bei Trehalose als Synonym Mycose auf, giebt aber von dem Vorkommen dieses Zuckers im Mutterkorn nichts an, und giebt in dem Artikel selbst überhaupt nur die Resultate seiner Untersuchung des Zuckers aus der Trehala.

Zur Darstellung der Trehalose wurde die Trehala mit Alkohol ausgekocht, worauf beim Erkalten zuweilen erst nach den Eindampfen beim Stehen der Zucker krystallisirte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Hülfe von Thierkohle wird die Trehalose rein erhalten. Die Krystalle sind farblose gerade rhombische Säulen, von denen des Rohrzuckers sehr verschieden, sie zeigen als vorherrschende Form ein durch die Flächen  $\infty P$  und  $\bar{P}\infty$  gebildetes Rectangulär-Octaëder. Die Krystalle sind glänzend und hart und krachen zwischen den Zähnen; sie schmecken süß doch weniger als Rohrzucker.

Die Trehalose löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung krystallisirt auch nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz erst nach einiger Zeit. Sie löst sich wenig in kaltem aber ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Die Lösung wirkt stark rechts polarisirend:  $[\alpha]_D = +220^\circ$ , also etwa 3mal so stark wie Rohrzucker ( $[\alpha]_D = 73,8^\circ$ ); das Drehungsvermögen ist dasselbe beim Auflösen von wasserfreien Krystallen, und ändert sich nicht durch Erhitzen oder bei längerem Stehen. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren nimmt das Rotationsvermögen ab, bis auf  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen, und ist dann dem der Glucose gleich.

Die Krystalle fangen zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur an zu verwittern, sie verlieren das Krystallwasser bei 100° C. Schnell auf 100° bis 120° C. erhitzt, schmelzen die wasserhaltenden Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt.

Die wasserfreie Trehalose bleibt noch bei 180° C. fest, und verändert sich auch bei 200° C. nur wenig. Ueber 200° C. erhitzt verliert der Zucker Wasser und verwandelt sich unter Entwicklung von Gas und unter Verbreitung eines Geruchs nach Caramel zu einer schwarzen in Wasser unlöslichen Masse. An der Luft erhitzt verbrennt die Trehalose mit röthlicher Flamme. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt die Trehalose sich in einen krystallisirbaren der Glucose ähnlichen oder vielleicht damit identischen Zucker; diese Umwandlung erfolgt aber selbst beim Kochen nur langsam. Concen-

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLVI, p. 1276; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 118; Bd. CIX, S. 34. — <sup>2)</sup> L'Institut. 1858 p. 361; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 34. — <sup>3)</sup> T. II, p. 263.

trirte Schwefelsäure verkohlt die Trehalose bei 100° C. rasch; mit Salpetersäure erhitzt giebt sie Oxalsäure ohne Schleimsäure.

Kali und Baryt verändern die Trehalose auch bei 100° C. nicht; gelöstes weinsaures Kupferoxyd-Kali wird nicht merkbar reducirt. Mit Bierhefe zusammengebracht gährt sie nur langsam unregelmässig und unvollständig; wird sie aber zuerst mit Schwefelsäure gekocht so erfolgt die Vergährung leicht und vollständig.

Eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Blei fällt die Trehalose. Wird dieser Zucker mit Benzoësäure, Buttersäure, Essigsäure, Stearinsäure u. s. w. auf 180° C. erhitzt, so bilden sich kleine Mengen neutraler den Fetten analoger Verbindungen, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{12}H_{10}O_{10} + 2 C_m H_m O_4 - 4 H_2O$  entsprechen soll (siehe unter Traubenzucker, Glucoside S. 1013). *Fe.*

**Treibarbeit, Treiben.** In der Metallurgie bezeichnet man das oxydirende Schmelzen (Bd. VI, S. 360) auch als Treibarbeit, besonders ist dieser Ausdruck von dem oxydirenden Schmelzen des Bleies im Gebrauch. Treiben bezeichnet dann die Erscheinungen, welche sich bei der Oxydation des Bleies zeigen, „das Blei treibt“ (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 54, unter Abtreiben). Die Treibarbeit dient zum Trennen des Silbers von Blei (s. unter Silber Bd. VII, S. 927 und Blei Bd. II, 2, S. 35).

Bei der Darstellung von Holzkohle in Meilern wird als Treiben eine Periode des Verkohlens bezeichnet, bei welcher nur noch wenig Luft Zutritt, und das noch nicht verkohlte Holz wesentlich durch die vorhandene glühende Kohle zersetzt wird (s. unter Kohle Bd. IV, S. 438).

**Treibblei, Reichblei.** Das beim Absaugern von silberhaltenden mit Blei gefrischem Kupfer erhaltene silberreiche Blei (s. unter Kupfer Bd. IV, S. 697 und unter Saigern Bd. VII, S. 55).

**Treiben** s. unter Abtreiben s. 2. Aufl. Bd. I, S. 54.

**Treibhut.** Der oberere Theil des Treibofens (s. bei Treibofen 2. Aufl. Bd. I, S. 64).

**Treibmergel** s. unter Treibherd.

**Treiböfen, Treibherd.** Die zum Abtreiben von Werkblei oder von unreinem Silber benutzen Oefen.

Als Treibherd wird auch speciell die obere Schichte der Ofensohle, die eigentliche Treibsohle bezeichnet (s. unter Abtreiben 2. Aufl. Bd. I, S. 63).

Diese Treibsohle ward früher aus Knochenasche oder aus ausgelaugter Holzasche mit gelöschtem oder zerfallenem Kalk hergestellt. Jetzt verwendet man dazu Mergel. Nach Karsten enthält ein solcher brauchbarer Treibmergel 16 Thon, 82 kohlen-sauren Kalk nebst Eisen-oxyd etc. Nach Analysen verschiedener am Harz verwendeter Treibmergel enthalten diese wechselnd 20 bis über 30 Proc. Thon; sie werden meistens mit Thonschiefer gemischt verwendet. Mehrere solcher

Mischungen gaben bei der Untersuchung von Kerl und Wimmer<sup>1)</sup> in 100 Theilen:

Kieselsäure. . . . .	21,2 bis 22,2
Thonerde . . . . .	5,4 „ 6,7
Eisenoxyd. . . . .	3,5 „ 4,9
Kohlensauren Kalk . . . . .	66,6 „ 66,4
Kohlensaure Magnesia. . . . .	1,0 „ 2,2

### Treibschwefel, syn. Rohschwefel.

**Tremella.** Von diesen Gallertalgen enthält die *Tr. mesenterica* nach Brandes im trockenen Zustande 84 Thle. in Wasser aufquellende Substanz und 2 Thle. einer eigenthümlichen krystallisirbaren harzartigen Substanz Tremellin genannt, aber nicht näher untersucht.

*Tr. Nostoc* enthält im frischen Zustande 97,5 Wasser und 2,5 trockene Substanz; die Asche besteht hauptsächlich aus Kalisalz (Braconnot).

**Tremenheerit** nannte Piddington<sup>2)</sup> ein Mineral, welches schalig, tiefschwarz und metallisch glänzend ist, mit grosser Schwierigkeit brennt sich anfangs etwas röthend, und ausser 85,7 Proc. Kohlenstoff erdige kieselige Beimengungen, Schwefeleisen und Wasser ergab. Dasselbe scheint ein unreiner Graphit zu sein. K.

**Tremolit, syn. Grammatit,** s. unter Hornblende. Bd. III, S. 914.

**Trestern,** der beim Auspressen von Weintrauben oder Obst zur Bereitung von Wein bleibende Rückstand (s. unter Wein und Weintraube).

### Tricala, syn. Trehala.

**Trichalcit,**  $3\text{CuO} \cdot \text{AsO}_5 + 5\text{HO}$  nach R. Hermann<sup>3)</sup>, welcher diese neue Species aufstellte. Das dem Tirolit ähnliche Mineral von einem unbekannten Fundorte Sibiriens auf und in Fahlerz vorkommend, bildet sternförmige Aggregate und dendritische Ueberzüge, ist spangrün, seidenglänzend, hat die Härte = 2,5, decrepirt in Glaskolben erhitzt sehr heftig, giebt viel Wasser und wird dunkelbraun. Das entwässerte Mineral schmilzt vor dem Löthrohre auf Kohle in der äusseren Flamme zu einer Perle, in der inneren wird es Arsensäure dampfentwickelnd zu Kupferkörnern reducirt. In Salz- und Salpetersäure ist es leicht löslich ohne Gasentwicklung und ohne Rückstand. K.

### Trichopyrit, syn. Haarkies (Millerit).

**Trichter** sind Gefässe von kegelförmiger Gestalt, deren Spitze zu einer Röhre verlängert ist aus Glas, Porzellan, Metall oder Gummi.

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. 1853, S. 544. — <sup>2)</sup> Dana's syst. of min. T. IV, edit. I, p. 30. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 212.



percha verfertigt, welche zum Eingiessen von Flüssigkeiten in andere Gefässe mit enger Oeffnung oder als Träger von Papierfiltern beim Filtriren von Flüssigkeiten dienen.

Fig. 97.



Zu dem ersteren Zweck kommt es nicht genau auf die Form des Kegels an. Sind sie mit sehr langen Röhren versehen, so nennt man sie Trichterröhren und bedient sich derselben zum Eingiessen von Flüssigkeiten, z. B. in Gasentwickelflaschen während der Operation, indem man die Röhre durch einen Kork schiebt, der zugleich die Gasentwickelungsröhre tragen kann, diesen luftdicht in den Hals des Gefässes einsetzt und die Trichterröhre bis in die Flüssigkeit im Glase tauchen lässt, damit kein Gas daraus entweichen kann (Fig. 97). Zu solchem Zweck fertigt man sich die Trichterröhre auch häufig selbst, indem man an eine dünne Röhre ein Stückchen einer stärkeren anlöthet, dieses zu einer Kugel aufbläst, eine zweite etwas kleinere Kugel darüber bläst, die man dann ziemlich

dicht an der ersten absprengt und den dadurch entstandenen Rand vor der Flamme durch Erhitzen rund schmilzt (Fig. 98).

Die aus Glas gefertigten Trichter sind die reinlichsten; Porzellantrichter haben den Vorzug beim Eingiessen kochender Flüssigkeiten nicht so leicht zu springen, aber da sie nicht durchsichtig sind, wird leichter übersehen, wenn sie nicht ganz rein gewaschen worden sind; sie haben den Nachtheil, ziemlich schwer zu sein und bei unvorsichtiger

Fig. 98.



Handhabung wie die Glastrichter leicht zerstoßen zu werden oder die Hälse der Flaschen zu zerstoßen. Trichter aus Weissblech rosten gar zu leicht an den Schnittflächen des Bleches, besonders innerhalb der Röhre, wo man sie nur schwierig austrocknen kann. Aus Zinn oder Blei gefertigte Trichter verbiegen sich gar leicht und sind sehr schwer; bei kupfernen Trichtern ist der Grünspan zu fürchten. Trichter aus verschiedenem Material werden jedoch in Fabriken nach der Beschaffenheit der durchzugießenden Flüssigkeiten gebraucht; sie haben dann oft eigenthümliche Formen z. B. die einer ovalen Wanne, welche an einem schmalen Ende im Boden mit einer senkrechten Röhre versehen ist, durch welche die in den Trichter gegossene Flüssigkeit in das Gefäss abläuft, in welches die Röhre reicht. Solche Trichter werden auch häufig von Holz mit metallener

Röhre gefertigt. In vielen Fällen sind Trichter von Guttapercha oder noch besser von gehärtetem Cautschuk zu gebrauchen, z. B. für Salzsäure; nur vertragen erstere selbst lauwarme Flüssigkeiten nicht, dauern aber selbst bei dem häufigsten Gebrauch oft Jahre lang, und man hat nie eine Beschädigung der Glasballons beim Aufsetzen zu fürchten.

Mardens <sup>1)</sup> hat einen Trichter erdacht, aus dem man die Flüssig-

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 271.

keit ablassen kann, wenn man mehr eingegossen hat, als in der untergehaltenen Flasche Platz findet, ohne dass diese überläuft.

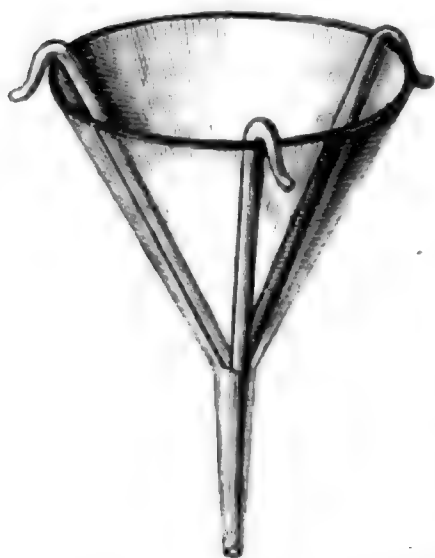
Fig. 99.



Sollen Trichter zum Filtriren dienen, so ist es erforderlich, dass sie wie beistehende Form (Fig. 99) gerade Wände einen Winkel von  $60^\circ$  bildend haben, dass die Röhre eng ist und nur eine kleine Spitze des Kegels abschneidet. Sind die Wandungen flacher gegeneinander geneigt so drückt sich das Papier des Filters zu fest gegen die Glasfläche, sind sie steiler so ist es schwerer das Papier glatt anzulegen und die Filter reissen leicht in der Spitze. Dasselbe findet statt, wenn der Uebergang des Kegels in die Röhre allmählig stattfindet, wenn letztere am Ansatz weit ist. Das Filter liegt dann auf einer zu grossen Strecke ohne Unterstützung, der Zusammenhang der Papierfasern ist nicht stark genug, um eine einigermaassen hohe Flüssigkeitssäule tragen zu können.

Wenn es sich darum handelt rasch zu filtriren, oder wenn, wie bei grossen Trichtern, die Röhrenweite immerhin beträchtlich ist, thut man sehr gut, ehe man das Papierfilter einsetzt, drei Glasstäbe in die Trichter einzuhängen, welche oben in Haken gebogen sind, damit sie nicht durch die Röhre fallen können, und gerade so lang sind, dass sie in der Röhre mit ihren abgeschmolzenen Enden zusammenstossen. Sie stützen hier die Spitze des Papierfilters und erleichtern das Ablaufen der in den oberen Theilen des Trichters filtrirten Flüssigkeit (Fig. 100).

Fig. 100.



Man hat bei Porzellantrichtern letzteres zu erreichen versucht, indem man sie innen mit prismatischen Vorsprüngen, welche von dem Rand zur Spitze liefen, versah. An diese pflügt sich das Papier so dicht anzulegen wie an die glatte Wandung, die Unterstützung des Filters in der Spitze wird nicht bewirkt, die Reinigung des Trichters ist erschwert. Auch mit Löchern oder Durchbrechungen hat man die Wandungen von Porzellantrichtern versehen, man hängt diese dann am oberen Rande auf oder stellt sie in einen

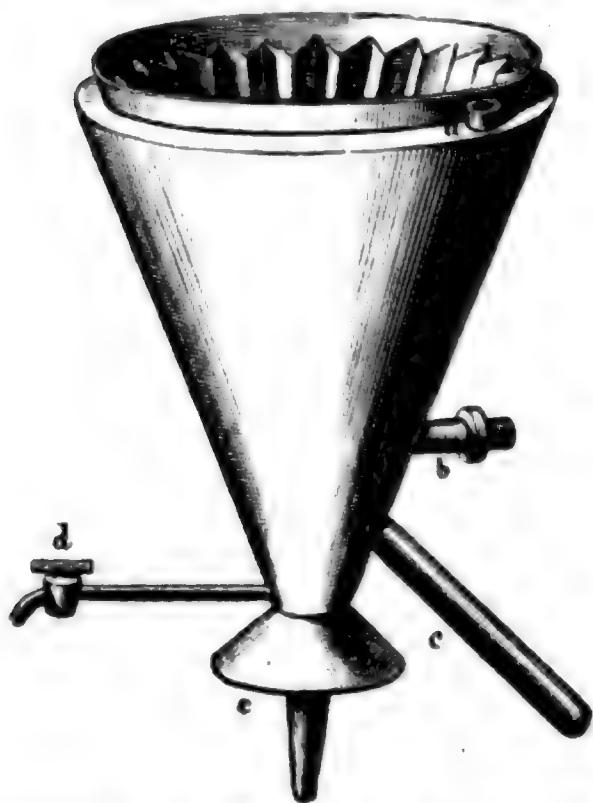
gewöhnlichen Trichter. Sie bieten nicht genügende Vortheile, die Löcher sind schlecht rein zu halten wenn sie klein sind, bei grossen Durchbrechungen reiss das Papier leicht und die Trichterkörbe selbst sind zerbrechlich.

Um die Abkühlung bei der Filtration heisser Flüssigkeit zu vermeiden, kann man den Wasserbadtrichter Plantamour's <sup>1)</sup> (s. Art. Filtriren Bd. III, S. 122) anwenden, oder auch nur einen Blechtrichter mit kurzer weiter Röhre, in die man einen Kork befestigt, der den Glattrichter trägt. Statt des Korkes dient sehr zweckmässig ein Endchen vulcanisirtes Cautschukrohr, welches man über sich selbst umgestülpt hat.

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CI, S. 440.

in den Blechtrichterhalz einsetzt und dann durch Einschieben des Glas- trichters festdrückt. Der durch das Umstülpen entstandene Wulst hin- dert das Durchschieben des Cautschukrohres.

Fig. 101.



Mohr hat den Apparat so ab- geändert, dass wo ein Dampfapparat in Gebrauch ist man mit Dampf heizen kann durch Röhre *b*. Der Hahn *d* gestattet, das condensirte Wasser abtropfen zu lassen, der Kra- gen *e* schützt gegen Wasserablauf in das untergesetzte Gefäss, welches die filtrirte Flüssigkeit aufnimmt. Die unten geschlossene Röhre *c* ge- stattet denselben Apparat zu erwär- men indem man eine Spirituslampe unter dieselbe setzt, nachdem man durch *a* heisses Wasser eingegossen hat. Bei Vorhandensein des Hah- nes *d* kann man auch bei länger- dauernder Filtration von Zeit zu Zeit das kalt gewordene Wasser ab- lassen und durch *a* aufs Neue ko- chendes eingiessen, häufig das bequemste Verfahren <sup>1)</sup>).

Löwe <sup>2)</sup> empfiehlt zur Filtration in den unteren Theil von Glas- trichtern eine Art von Asbesttrichter einzusetzen, um Flüssigkeiten zu filtriren, welche mit Papier nicht in Berührung kommen dürfen. Er streut die weich geklopften mit Natronlauge und Säure ausgewasche- nen geglühten Asbestfasern in ein glatt ausgedrehtes trichterförmiges Holz, setzt einen passenden mit Stiel versehenen Conus ein und bildet durch Drehen und Drücken mit demselben eine Art von Asbestfils. Diesen lässt er auf ein untergelegtes Papier fallen durch Umkehren und Anschlagen des Holzes, stülpt einen Glastrichter darüber, hebt das Papier mit auf, kehrt um, drückt das Filter in den Trichter, in dessen Hals er ein kurzes Ende Glasrohr eingesteckt hat, um die Filterspitze etwas zu unterstützen. Dann befeuchtet er mit Wasser, um lose Asbest- fasern abzuspülen, und giesst dann die zu filtrirende Flüssigkeit in den Glastrichter, der damit höher gefüllt werden darf als der Asbest reicht.

Böttger <sup>3)</sup> empfiehlt in den Hals des Trichters lose Bäuschchen von Schiessbaumwolle einzuschieben, welche durch Salpetersäure, Chrom- säure oder übermangansaures Kali nicht angegriffen wird.

Bolley <sup>4)</sup> stellt sich aus künstlichem Bimsstein auf der Drehbank einen Trichter von 1½ Linien Wandstärke dar, setzt diesen in einen gewöhnlichen Glastrichter mit etwas engerem Winkel und verkittet den Rand durch Cautschuklösung, oder er befestigt den Bimsstein- trichter in das untere Ende einer weiten zu einer Spitze ausgezoge- nen Glasröhre auf dieselbe Weise, setzt den Trichterhals oder die Spitze

<sup>1)</sup> Dublanc. Journ. de pharm. T. XVIII, [3.] p. 203. Liebig und Kopp Jahres- ber. 1850. Bd. III, S. 620. — <sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 444. — <sup>3)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CLV, S. 463. — <sup>4)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 77.



der Röhre mittelst eines Korkes luftdicht auf eine zweihalsige Flasche und verbindet den anderen Tubulus derselben mit einer Luftpumpe. Die Flüssigkeit, welche in und über dem Bimssteinfilter stand, dringt dann rasch durch dasselbe in den luftverdünnten Raum. Wählt man eine Flasche mit dünnem Boden, bringt darin wenig Wasser zum vollen Sieden und setzt den Kork mit dem Trichter noch während des Kochens auf entfernt vom Feuer und giesst schnell die zu filtrierende Flüssigkeit auf, so kann man häufig die Luftpumpe entbehren. Schadet ein bißchen Alkohol oder Aether der filtrirten Lösung nicht, so kann man durch deren Dampf die Luft leicht verdrängen, wenn man die Flasche in siedendes Wasser hält.

Diese Vorrichtung verstopft sich sehr bald, wenn feine Niederschläge in der Flüssigkeit suspendirt sind. Kehrt man aber den Apparat um, filtrirt aufsteigend, so hat man diesen Uebelstand viel weniger zu fürchten. Zu dem Zweck kittet man den Bimssteintrichter ebenfalls in eine weite Röhre, welche zu einer Spitze ausgezogen ist, aber in der Nähe des weitgelassenen Endes, verbindet die Spitze direct mit der Luftpumpe, wenn die Röhre selbst alle zu filtrierende Flüssigkeit aufnehmen kann, oder biegt die Röhre Uförmig um, und verbindet sie luftdicht mit einer Flasche, die man luftleer machen kann und in der sich dann die filtrirte Flüssigkeit sammelt. Das weite Ende der Röhre mit dem Bimssteinfilter lässt man in das Becherglas hängen, worin sich die zu filtrierende Flüssigkeit befindet. In dem Maasse wie der Stand der Flüssigkeit sinkt, hebt man das Becherglas, so dass der Niederschlag erst zuletzt aufgerührt und gegen den Bimsstein gesaugt wird. Bei diesem Verfahren bleibt allerdings etwas Flüssigkeit unfiltrirt, die man übrigens nach dem Umkehren der Röhre leicht auch noch durch denselben Apparat filtriren kann.

F.

### Tridacium s. Thridacium.

**Trifolium.** Als *Herba trifolii*, Bitterklee, sind die Blätter von *Menyanthes trifoliata* L. officinell (s. 2. Aufl. Bitterklee Bd. II, 1. S. 1108). Von Species der Gattung *Trifolium* haben Way und Ogston<sup>1)</sup> die Asche der als Futterkräuter benutzten *Tr. pratense* (I), *Tr. pratense* (II) *perenne*, *Tr. medium* (III) untersucht.

	I.	II.	III.
Wasser in 100 Thln. lufttrockener Substanz .	81,0	81,0	78,6
Aschenprocente der trockenen Substanz . . .	9,56	8,45	7,97
Schwefelprocente der trockenen Substanz . . .	0,27	0,10	0,20

#### Zusammensetzung der Asche in 100 Thln.

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Kali. . . .	36,4	22,1	34,7	Kieselerde . .	0,6	1,1	0,6
Natron. . .	—	2,8	—	Kohlensäure .	23,5	22,7	25,5
Kalk . . .	22,6	26,6	24,5	Phosphorsäure.	6,7	8,5	5,4
Magnesia .	4,1	10,2	4,5	Chlorkalium .	2,4	—	0,8
Eisenoxyd .	0,2	0,3	0,2	Chlornatrium .	1,5	3,4	2,5
Schwefelsäure	1,8	2,1	1,1				

<sup>1)</sup> Journ. of the Agric. of England Vol. XI, 2, p. 536; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 668.

Way<sup>1)</sup> bestimmt noch die Bestandtheile folgender Species in 100 Thln.:

	Wasser	Eiweiss	Fett	Zucker	Faser
<i>Tr. pratense</i> . . . . .	81,0	4,3	0,69	8,4	3,7
<i>Tr. pratense perenne</i> . . .	81,0	3,6	0,78	8,0	4,9
<i>Tr. incarnatum</i> . . . . .	82,1	2,9	0,67	6,7	5,8
<i>Tr. medium</i> . . . . .	74,1	6,3	0,92	9,4	6,2
<i>Tr. procumbens</i> . . . . .	83,5	3,4	0,77	7,2	3,7
<i>Tr. repens</i> . . . . .	79,7	3,8	0,89	8,1	5,4

Völker<sup>2)</sup> giebt folgende Zusammensetzung: Nr. I für *Trifolium pratense* (Red clover); Nr. II *Tr. repens* (White clover); Nr. III *Tr. hybridum* (Alsike clover).

	I.	II.	III.
Wasser . . . . .	80,6	83,6	76,7
Stickstoffhaltende Substanz . . .	3,6	4,5	4,8
Stickstofffreie Substanz . . . . .	13,8	10,2	16,4
Asche . . . . .	2,0	1,6	2,0

100 trockener Samen von *Tr. pratense* giebt 4,68 Asche, davon sind 1,21 in Wasser lösliche, 3,19 in Salzsäure lösliche Bestandtheile und 0,28 Kieselerde. 14,5 Grm. tuftrockner Pflanzen von *Tr. pratense* gaben im Sand gezogen 0,96 Grm., in künstlicher Ackererde gezogen 1,68 Grm. Asche; beide enthielten:

in Wasser lösliche Theile . . . . .	0,52	0,66	
in Salzsäure „ „ . . . . .	0,35	0,94	
Kieselerde . . . . .	0,09	0,08	
	0,96	1,68	Fe.

Trigensäure, eine durch Einwirkung von Cyansäure auf wasserfreien Aldehyd entstehende Säure  $C_8H_7N_3O_4$  (s. unter Aldehyd 2. Aufl. Bd. I, S. 417).

Triglochin. Eine zu den Juncagineen gehörende Pflanzengattung.

*Tr. maritimum* L. enthält nach Sprengel<sup>3)</sup> in 100 Thln. 76,0 Wasser, 20,7 organische Substanz, 2,24 Asche; die letztere besteht in 100 Thln. aus 17,7 Kali, 22,3 Natron, 10,0 Kalk, 2,2 Magnesia, 0,2 Thonerde, 1,7 Eisenoxyd, 4,4 Kieselsäure, 4,9 Phosphorsäure, 3,8 Schwefelsäure, 32,8 Chlor. Die Wurzel dieser Pflanze soll viel Stärkemehl enthalten.

*Tr. palustre* L. enthält 75,0 Wasser, 22,7 organische Substanz und 2,12 Asche; diese enthält in 100 Thln. 13,7 Kali, 20,7 Natron, 14,6 Kalk, 3,9 Magnesia, 0,2 Thonerde, 0,4 Eisenoxyd, 1,5 Manganoxyd, 5,1 Kieselsäure, 13,0 Chlor, 0,6 Phosphorsäure, 26,1 Schwefelsäure.

Fe.

Trigonella. Der Samen von *Tr. Foenum graecum* ist der Bockshornsam (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 222).

<sup>1)</sup> Journ. of the Agric. Soc. of England Vol. XIV, 1, p. 171; Pharm. Centralbl. 1858, S. 560. — <sup>2)</sup> Journ. of the Highland and agric. Soc. of Schottl. Juli 1858, p. 56; Pharm. Centralbl. 1858, S. 500. — <sup>3)</sup> Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. V, S. 298; Bd. VI, S. 92.

## Triklasit, syn. Fahlunit.

**Trimorphie, Trimorphismus.** So nennt man die Erscheinung, dass ein und derselbe Körper drei wesentlich verschiedene Krystallformen annehmen kann; diese Erscheinung zeigt sich an der Titansäure, welche als Brookit rhombisch, als Rutil und Anatas quadratisch krystallisirt; die beiden letzteren Formen lassen sich aber nicht von derselben Grundform ableiten, und haben noch verschiedenes spezifisches Gewicht (s. auch Dimorphie 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 463.). Körper, welche in zweierlei wesentlich verschiedenen Krystallformen und ausserdem amorph vorkommen, wie Kohlenstoff (Diamant, Graphit und Kohle), werden nicht als trimorph bezeichnet. Fe.

**Trinacrit** nannte Sartorius v. Waltershausen <sup>1)</sup> ein Mineral aus einem Palagonittufflager an der Südspitze Siciliens, bei der Tonnare von Capo Passaro, welches für sich nicht vorkommt, sondern als Gemengtheil eines braunen amorphen Minerals berechnet wurde. Es enthält hiernach 31,82 Kieselsäure, 33,95 Eisenoxyd, 5,25 Thonerde, 2,52 Kalk, 4,57 Magnesia, 4,19 Natron, 3,42 Kali und ist mit dem Siderosilicite gemengt. K.

**Trioxypotein** nennt Mulder ein Product, welches sich bei der Behandlung von chlorigsaurem Albumin mit Ammoniak, so wie beim Kochen von Albumin oder Fibrin mit Wasser bilden soll, und das auch v. Laer und Schröder untersucht haben (s. unter Blutbilder 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 153 u. 154).

**Tripel, Quarz aluminifère tripoléen, Argile tripoléenne. Tripoli, terra tripolitana,** der Hauptsache nach Kieselsäure mit etwas Thonerde, Eisenoxyd und Wasser nach den Analysen des von Ronneburg in Sachsen nach Bucholz und Haase <sup>2)</sup>, findet sich dort auf Lagern und in Nestern in verschiedenen Formationen, ist theils grob- theils feinerdig, zuweilen im Grossen etwas schiefrig, weisslich gelblich, graulich bis schwärzlich, einfarbig oder gefleckt und gestreift, matt, undurchsichtig, etwas rau anzufühlen, weich bis zerreiblich und hat das specif. Gewicht = 1,86 bis 2,2. Man kann dieses Mineral als eine erdige Varietät des Opal betrachten. K.

**Tripelkalk, Tripelkalkstein,** eine derbe gewöhnlich dick schiefrig abgesonderte im Bruche groberdige Varietät des Kalks, welche kieselige und thonige Beimengungen hat, graulich- und gelblichweiss, matt, undurchsichtig, rau anzufühlen ist und etwas abfärbt. Sie saugt das Wasser schnell ein und haftet etwas an der feuchten Lippe. Solcher als Tripel im Handel vorkommender von unbekanntem Fundort wurde von Bucholz <sup>3)</sup> und einer aus der Gegend um Aachen von Hausmann <sup>4)</sup> analysirt. K.

**Tripelsalze.** Verbindungen von drei verschiedenen Salzen oder Verbindungen einer dreiatomigen Säure mit 3 Atomen verschiedener einatomiger Basen, oder einer dreiatomigen Base mit 3 At. ver-

<sup>1)</sup> Dessen vulcan. Gest. Isl. S. 232. — <sup>2)</sup> Gehlen's Journ. Bd. VIII, S. 171. — <sup>3)</sup> Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. II, 1, 22. — <sup>4)</sup> Mag. d. Berl. Ges. naturf. Fr. Bd. II, S. 3, 203.



schiedener einatomiger Säuren. Tripelsalze sind wenig bekannt; das phosphorsaure Natron-Ammoniumoxyd,  $\text{NaO} \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{cPO}_5$ , kann als ein solches Tripelsalz angesehen werden; ferner gehören hierher z. B. das schwefelsaure Eisenoxyd-Thonerde-Kali, die Sulfate der gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe und manche ähnliche Salze (s. unter Schwefelsaure Salze Bd. VII, S. 520). Gewöhnlich zählt man diese Salze auch zu den Doppelsalzen.

Tripelschiefer, syn. Polirschiefer.

Triphan, syn. Spodumen.

Triphanspath, axotomer, syn. Prehnit.

Triphanspath, prismatischer, syn. Spodumen.

Triphylin, Triphyllin,  $3\text{FeO} \cdot \text{PO}_5$  mit etwas Mangan-  
oxydul und Lithion, daher auch die Formel  $3(\text{Fe, Mn, LiO}) \cdot \text{PO}_5$  ge-  
schrieben werden kann, oder  $3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5 + 2(3\text{FeO} \cdot \text{PO}_5)$  nach  
C. Rammelsberg <sup>1)</sup> mit etwas  $\text{NaO}$ ,  $\text{KO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MnO}$ ,  
analysirt von Fuchs <sup>2)</sup>, W. Bär <sup>3)</sup>, C. Rammelsberg <sup>4)</sup>, G. K. F.  
Gerlach <sup>5)</sup>, G. O. Wittstein <sup>6)</sup> und F. Oesten <sup>7)</sup>. Er findet sich  
in grossen individualisirten Massen oder in grobkörnigen Aggregaten  
nesterweise im Granit am Rabenstein bei Zwiesel unweit Bodenmais  
in Bayern, hat undeutliche Spaltungsflächen nach einem rhombischen  
Prisma von  $132^\circ$ , vollkommen nach den Basisflächen, deren Lage nicht  
genau bestimmt das Krystallsystem für orthorhombisch oder klinorhom-  
bisch halten liess; der Bruch ist muschlig. Er ist grünlichgrau, stellen-  
weise etwas bläulich, durch Verwitterung schwärzlichbraun, bräunlich  
oder bläulichschwarz, an den Kanten durchscheinend, wachsartig, auf  
den vollkommenen Spaltungsflächen etwas perlmutterartig glänzend,  
hat graulichweissen Strich, die Härte = 4,0 bis 5,0 und das specif. Gew.  
= 3,5 bis 3,6 (nach C. Rammelsberg = 4,4). Im Glasrohre erhitzt  
decrepitiert er ein wenig, giebt oft etwas Wasser und wird dunkel. Vor  
dem Löthrohre schmilzt er sehr leicht zu einer glänzenden dunkelgrauen  
magnetischen Kugel und reagirt mit den Flüssigkeiten auf Eisen und Man-  
gan. Beim Schmelzen wird die Löthrohrflamme blaugrün seltener röth-  
lich, nach vorangehender Befeuchtung mit Schwefelsäure deutlicher  
grün gefärbt. In Säuren ist er löslich. Wird die Auflösung in Salz-  
säure zur Trockne abgedampft, mit Weingeist digerirt und zum Kochen  
erhitzt, so brennt dann nach Fuchs der angezündete Weingeist mit  
purpurrother Flamme. — Der Tetraphylin (oder Perowskin) von  
Keiti im Kirchspiele Tammela in Finnland ist eine etwas mangan-  
reichere Varietät. K.

Triplit, Eisenpecherz, Phosphormangan, phosphor-  
saures Mangan, *Manganèse phosphaté ferrifère*, *Manganèse et*  
*Fer phosphaté*, *Phosphate of Manganese*, *pitchy Iron-Ore*,

<sup>1)</sup> Dessen Handb. d. Mineralchemie S. 324. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXVI,  
S. 473. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 462. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal.  
Bd. LXXXV, S. 439. — <sup>5)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. IX, S. 149. — <sup>6)</sup> Viertel-  
jahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. I, S. 506; Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 511. —  
<sup>7)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 436; Bd. CVIII, S. 647.

4(Fe, MnO).PO<sub>3</sub> nach den Analysen von Vauquelin<sup>1)</sup> und Berzelius<sup>2)</sup>, zu Limoges in Frankreich im Granit vorkommend, derb in gross- bis grobkörnigen Aggregaten und individualisirten Massen, mit mehreren Spaltungsflächen, welche verschieden angegeben werden, entweder nach drei auf einander senkrechten Richtungen oder, nach Breithaupt<sup>3)</sup>, deutlich parallel den orthorhombischen Längsflächen, weniger deutlich parallel den Basisflächen, undeutlich parallel einem Prisma von 130°. Der Bruch ist unvollkommen muschlig bis uneben. Das Mineral ist braun bis bräunlichschwarz, wachsartig glänzend, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, hat gelblichgraues Strichpulver, die Härte = 5,0 bis 5,5 und das specif. Gewicht = 3,4 bis 3,8. Es verhält sich ähnlich wie Triphylin und giebt im Glasrohre Spuren von Fluor. schmilzt vor dem Löthrohre sehr leicht mit Aufwallen zu einer eisen-schwarzen metallisch schimmernden magnetischen Perle und ist in Salzsäure leicht auflöslich. Uebereinstimmend ist damit ein von C. Bergemann<sup>4)</sup> analysirtes Mineral von Mittelpeilau bei Reichenbach in Schlesien, und ebenso wenigstens sehr nahe stehend das Eisenapatit oder Zwieselit genannte Mineral von Zwiesel bei Bodenmais in Bayern, welches nach Breithaupt dieselben Spaltungsflächen, nach Fuchs<sup>5)</sup> aber<sup>6)</sup> und C. Rammelsberg<sup>6)</sup> Fluor bis 6 Procent enthält, daher dieselbe Formel wie der Triplit hat, wenn das Fluor als Stellvertreter für Sauerstoff angesehen wird.

Bei der nahen Verwandtschaft des Triplit und Triphylin in krystallographischer Beziehung und der leichten Verwitterbarkeit dieser Phosphate, wodurch die Oxydule in Oxyde umgewandelt werden, ist das von W. J. Craw<sup>7)</sup> untersuchte und beschriebene und später von C. Hitchcock<sup>8)</sup> analysirte *Phosphate of Iron Manganese and Lithium* genannte Mineral von Norwich in Massachusetts, worin Eisen- und Manganoxyd angegeben wurde, wahrscheinlich ursprünglich ein Phosphat der Oxydule gewesen und würde wegen des grösseren Mangan-gehaltes dem Triplit näher stehen, enthält aber Lithion wie der Triphylin. Die Krystallgestalten ergaben keine genügende Sicherheit der Winkelgrössen und lassen sich für ortho- oder klinorhombische halten. K

Tripoklas, syn. Thomsonit.

Tripoleene hat Marcel di Serres<sup>9)</sup> ein von Douville in Croyselles (Ardèche) aufgefundenes Mineral genannt, weil es wie Tripel im geschlämmten Zustande als Polirmittel brauchbar sein soll. Es enthält 90 Proc. amorphe Kieselerde, ausserdem Thonerde, Kalium, Eisenoxyd und Magnesia.

Triteistes, syn. Plinian, eine Art des Arsenkieser (s. Bd. VI, S. 614).

Trithionsäure, ein Oxyd des Schwefels S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Bd. VII S. 627).

1) Journ. des min. No. LXIV, p. 299. — 2) Schweigg. Journ. Bd. XXVII S. 7. — 3) Dessen Handb. d. Min. Bd. II, S. 298. — 4) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII S. 414. — 5) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 499. — 6) Liebig u. Kopp Jahresber. 1849, S. 772. — 7) Sillim. Americ. Journ. Vol. XI, p. 99. — 8) Eben- Vol. XVIII, p. 83. — 9) Compt. rend. T. XIV, p. 64; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 57.

Triticin nannte Hermbstädt<sup>1)</sup> den Kleber des Weizens.

**Triticum.** Der Wurzelstock von *Tr. repens* L., die Graswurzel oder Queckenwurzel zeichnet sich durch ihren süßlichen Geschmack aus; Pfaff fand darin einen eigenthümlichen Zucker, den Berzelius für Mannit hielt. Stenhouse<sup>2)</sup> fand kein Mannit beim Ausziehen des Extracts dieser Pflanze mit Alkohol, sondern nadelförmige Krystalle von saurem oxalsauren Kali; dagegen enthielt das Extract einen unkrystallisirbaren leicht gährenden Zucker. Völcker<sup>3)</sup> hat jedoch öfters das Vorkommen von Mannit in dem Extract der Graswurzel beobachtet, und er fand bei einem aus Wurzeln des heissen und trockenen Sommers 1849 bereiteten Extract, dass es sogar fast ganz zu einer aus Mannit bestehenden Masse von Krystallnadeln erstarrte. Es scheint danach, dass Mannit sich häufig wenn auch nicht immer in den Queckenwurzeln findet.

*Tr. sativum* und *Tr. spelta* s. unter Weizen.

**Tritomit**, ein wassererhaltiges Silicat von Ceroxyd, Lanthanoxyd, Kalk u. a. m., dessen Formel nach den bis jetzt bekannten Analysen von N. J. Berlin<sup>4)</sup>, D. Forbes<sup>5)</sup> und F. P. Möller<sup>6)</sup> sich nicht berechnen lässt. Das im Syenit der Insel Lamö bei Brevig in Norwegen vorkommende Mineral bildet eingewachsene Krystalle, Tetraëder, zeigt keine Spaltungsflächen, nur muschligen Bruch, ist braun ins Gelbe, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, halbmatt glänzend, hat gelblichgrauen Strich, die Härte = 5,5, und das specif. Gewicht = 3,90 bis 4,66. Vor dem Löthrohre erhitzt, zerspringt es öfter mit Heftigkeit, bläht sich auf und brennt sich weiss; mit Borax giebt es eine rothgelbe Perle, welche beim Erkalten farblos wird; im Glasrohre giebt es Wasser und etwas Fluor. In Salzsäure ist das Pulver löslich, wobei sich Chlor entwickelt und gallertartige Kieselsäure abscheidet.

K.

**Tritoxyd.** So wie man in der englischen und französischen Nomenclatur besonders die ersten Oxyde nach den griechischen Zahlwörtern als Protoxyd und Deutoxyd bezeichnet, kann man das dritte Oxyd Tritoxyd nennen, welcher Namen weniger gebräuchlich ist.

**Trityl**, **Tritylamin**, syn. mit Propyl und Propylamin.

**Tritylalkohol**, **Trithylhydrat**, syn. mit Propylalkohol.

**Tritylen**, syn. Propylen.

**Triyl**, früher als Synonym für Benzol aufgeführt.

**Trochisci** s. unter Tabulae S. 465.

**Trockenapparate** sind unter Austrocknen (2. Aufl.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IV, S. 277. — 2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 354. — 3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 380. — 4) Pogg. Annal. Bd. LXXIX, S. 299. — 5) New phil. Journ. Bd. III, S. 60. — 6) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 241.



Bd. II, 1, S. 587) und unter Analyse, organische (2. Aufl. Bd. I, S. 845), beschrieben.

**Trockenfett, Trockenöl**, ist das den Hauptbestandtheil der trocknenden Oele bildende Glycerid genannt.

**Trockenmoder, Trockenfäule**, s. unter Holz, Bd. III, S. 887.

**Trogapparate** nennt man die galvanischen Elemente oder Volta'schen Säulen, bei welchen die Metallplatten in Tröge von Glas, Porcellan, Steingut, mit Harzkitt überzogenem Holz gestellt werden, oder bei denen das eine Metall, Kupfer, einen Trog zur Aufnahme der Flüssigkeit bildet. Dahin gehören alle jetzt im Gebrauche stehenden Apparate dieser Art (s. d. Art. Elektrizität, Bd. II, 3, S. 713 u. folge.), und dahin gehört auch der von Volta gebrauchte Tassenapparat. Manche dieser Trogapparate hat man Becherapparate genannt.

Hz.

**Trombolith**, s. Thrombolith.

**Trona, Tronasalz**, natürliches Mineralalkali zum Theil, Anderthalb-kohlensaures Natron, prismatoidisches Tronasalz, Urao,  $2\text{NaO} \cdot 3\text{CO}_2 + 4\text{HO}$ , analysirt von Klaproth<sup>1)</sup> der von Fezzan von Beudant<sup>2)</sup> der aus der Berberei und aus Aegypten, von Boussingault<sup>3)</sup> der von Lagunilla in Neu-Granada; bildet nadelförmige klinorhombische Krystalle oder rindenförmige Ueberzüge, stenglige bis fasrige auch körnige Aggregate. Die in der Richtung der Querachse ausgedehnten Krystalle zeigen vorherrschend die Querflächen, die Basisflächen mit dem Neigungswinkel  $\approx 103^\circ 15'$  gegen die Querflächen mit seitlichen Zuschärfungen von  $132^\circ 30'$  durch eine Hemipyramide sind nach der Querfläche spaltbar und haben unvollkommenen muschligen Bruch. Das Salz ist farblos, weiss, gelblichgrau, durchsichtig bis durchscheinend, glasartig glänzend, hat die Härte  $\approx 2,5$  bis  $3,0$  und das spec. Gewicht  $\approx 2,1$  bis  $2,2$ . Es verwittert nicht an der Luft, schmilzt vor dem Löthrohre für sich leicht, färbt auf Platindraht geschmolzen die Flamme röthlichgelb, giebt im Glasrohre erhitzt Wasser und ist in Wasser leicht löslich.

K

**Troostit**, *ferruginous Silicate of Manganese*,  $3\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  mit etwas Eisenoxydul nach Thomson<sup>4)</sup> von Sparta und Sterling in New-Jersey, krystallisirt hexagonal und bildet die Combination des hexagonalen Prisma  $\propto \text{P}2$  mit einem Rhomboëder von  $115^\circ$  (nach Thomson von  $124^\circ$ ) ist unvollkommen spaltbar parallel R und OR, hat muschligen Bruch. Ausser krystallisirt ist er auch krystallinisch körnig. Er ist spargelgrün, gelb, grau oder röthlichbraun, hat wachsartigen Glasglanz, ist durchsichtig bis undurchsichtig, hat die Härte  $\approx 5,5$  und das specif. Gewicht  $\approx 4,0$  bis  $4,1$ . Er schmilzt vor dem Löthrohre an den Kanten, giebt mit Borax ein violblaues Glas und ist

<sup>1)</sup> Dessen Beiträge Bd. III, S. 87. — <sup>2)</sup> Dessen Traité de min. Bd. II, S. 313. — <sup>3)</sup> Annal. des min. Bd. XII, S. 278. — <sup>4)</sup> Dessen Outl. of Min. Bd. I, S. 519.

in Salpetersäure löslich. Zu bemerken ist, dass R. Hermann<sup>1)</sup> und Wurtz<sup>2)</sup> sogenannten Troostit analysirten, welcher jedoch wesentlich  $3\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_3$  ist, also dem Willemit entspricht. Hiernach ist es zweifelhaft, ob überhaupt das Mangansilicat als solches die Species repräsentirt oder der Troostit mit Willemit verwechselt wurde. K.

**Tropaeolum**, *Tr. majus* L., die Kapuzinerkresse soll 1684 von Peru zuerst nach Europa gebracht sein. Die ganze Pflanze enthält nach Müller<sup>3)</sup> in 100 Thln. ausser den gewöhnlichen Pflanzensubstanzen 2,1 ätherisches Oel, 8,6 Kalk, 2,3 Kieselerde und 0,9 einer eigenthümlichen Säure Tropäolsäure genannt. Das ätherische Oel und die Tropäolsäure finden sich in der ganzen Pflanze, vorzüglich in den Früchten und den Samenhüllen. Das ätherische Oel riecht aromatisch reizend und schmeckt scharf brennend; es wirkt auf die Haut gebracht stark röthend stärker noch als Senfö! (?). Die Tropäolsäure wird aus dem Kraut oder den Samen mit Alkohol oder Aether extrahirt, die Lösung wird mit Wasser gekocht, das Filtrat abgedampft, wobei die Säure in feinen Nadeln krystallisirt. Die Säure ist weiss, röthet Lackmus stark, und bildet mit Kali und Natron krystallisirbare Salze. Ob diese Säure eigenthümlich ist bleibt zu untersuchen; nach v. Payr's Versuchen, die Rochleder<sup>4)</sup> mittheilt, sollen die von Müller erhaltenen Krystalle schwefelsaures Kali sein, was aber mit Müller's Angabe von ihrer Löslichkeit in Alkohol und Aether nicht zusammenpasst.

Die mit Essig eingemachten Samen von *Tropaeolum majus* sollen an einigen Orten statt Kapern gebraucht werden; auch die Blütenknospen werden ähnlich benutzt. Fe.

### Tropaeolsäure s. unter Tropaeolum.

**Tropfen** nennt man eine flüssige Arznei, die wie das Wort andeutet in abgezählten Tropfen verabreicht wird. In der Receptur sollte das Tröpfeln möglichst beschränkt werden, es gehört eine feste Hand dazu und leicht kann es kommen, dass bei einer etwas stärkeren Neigung des Glases, aus dem man tröpfelt, statt einzelner Tropfen ein zusammenhängender Flüssigkeitsstrahl erfolgt. Das Abwägen wäre jedenfalls sicherer, zumal bei heroischen Arzneimitteln und selbst dem Hülfsmittel der sogenannten Tropfgläser vorzuziehen, da die Anwendung derselben zu umständlich ist. Flüssigkeiten, welche an der Wandung der Gefässe wenig adhäriren, lassen sich schlecht tröpfeln. Man sucht es sich dadurch zu erleichtern, dass man mit dem befeuchteten Stöpsel über den Rand der Mündung streicht. Andererseits ist eine zu grosse Adhäsion hinderlich, welche der Bildung von Tropfen entgegentritt. Ebenso hält es schwer gewisse dickflüssige Liquida z. B. Perubalsam mit Sicherheit zu tröpfeln. In diesem Falle muss man das Ausgussgefäss bei jedem Tropfen nach dem Neigen wieder ein wenig heben und so gleichsam ein Zerreißen des Flüssigkeitsstrahls bewirken.

In der nachstehenden Tabelle ist die Tropfenzahl angegeben, die

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 9. — <sup>2)</sup> Sillim. Americ. Journ. Bd. XII, S. 231. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXV, S. 208. — <sup>4)</sup> Chem. Centralbl. 1858, Seite 63; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 522.

ungefähr auf einen Scrupel der nachbenannten officinellen Flüssigkeiten kommen.

Ein Scrupel	Elixir. acid. Halleri . . . . .	31 bis 33	Tropfen
„ „	Kreosot . . . . .	30 „ 31	„
„ „	Laudan. liquid. Sydenhami . . . . .	29 „ 31	„
„ „	Liquor. anod. min. Hoffm. . . . .	50 „ 55	„
„ „	Ol. anisi . . . . .	33 „ 36	„
„ „	„ aurant. cort. . . . .	40 „ 46	„
„ „	„ bergamott. . . . .	40 „ 42	„
„ „	„ cajeputi . . . . .	33 „ 36	„
„ „	„ carvi . . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ caryophyllor. . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ cascarill. . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ citri . . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ foeniculi . . . . .	36 „ 38	„
„ „	„ juniperi baccar . . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ lavendul. . . . .	40 „ 42	„
„ „	„ menth. crisp. u. piperit. . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ origani Cretic. . . . .	40 „ 42	„
„ „	„ rorismarin. . . . .	46 „ 48	„
„ „	„ sabinae . . . . .	33 „ 36	„
„ „	„ salviae . . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ succini . . . . .	33 „ 36	„
„ „	„ thymi . . . . .	40 „ 42	„
„ „	Spirit. nitr. aeth. . . . .	46 „ 50	„
„ „	„ muriat. alth. . . . .	46 „ 50	„
„ „	Tinct. colchici . . . . .	46 „ 48	„
„ „	„ digital. aeth. . . . .	50 „ 52	„
„ „	„ digital. simpl. . . . .	46 „ 48	„
„ „	„ jodi . . . . .	46 „ 48	„
„ „	„ opii simpl. . . . .	38 „ 40	„
„ „	„ valer. aeth. . . . .	46 „ 50	„
„ „	Vin. stibiat. . . . .	38 „ 40	„

Dass eine gleiche Anzahl Tropfen von verschiedenen Flüssigkeiten nicht gleiches Gewicht haben werden oder umgekehrt, dass zu einem bestimmten Gewicht eine ungleiche Anzahl verschiedener Flüssigkeiten erforderlich sein müsse, liesse sich à priori aus dem ungleichen specifischen Gewicht derselben folgern, hauptsächlich ist aber hierbei die Cohäsion von entschiedenem Einfluss, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht, die von Reveil<sup>1)</sup> nach Versuchen mit dem Salleron'schen Tropfglase (s. d. Art. Tropfglas) entworfen ist.

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. d'Anoess Magaz. 1862, S. 231.



Namen der Flüssigkeiten. Temperatur 15° C.	A. Gewicht eines Tropfens.	B. Zahl der Tropfen für 1 Gramm.	C. Gewicht von 20 Tropfen.
Destillirtes Wasser .	0,050 Grm.	20	1,00 Grm.
Orangeblüthwasser .	0,0390	26	0,774
Kirschlorbeerwasser	0,0490	20	0,975
Salpetersäure . . .	0,0370	27	0,740
Salzsäure . . . . .	0,0500	20	1,000
Schwefelsäure . . .	0,0350	28	0,700
Aether . . . . .	0,0120	83	0,240
Essigäther . . . . .	0,0270	38	0,530
Alkohol von 86° C. .	0,0160	62	0,320
Terpentinöl . . . .	0,0181	55	0,362
Pfeffermünzöl . . .	0,0189	53	0,484
Senföl . . . . .	0,0213	47	0,426
Ricinusöl . . . . .	0,0225	44	0,450
Olivenöl . . . . .	0,0212	47	0,424
Mandelöl . . . . .	0,0212	47	0,424

Aus obiger Tabelle sieht man sofort, dass zwischen dem Gewicht der Tropfen und der Dichtigkeit kein Rapport besteht. Wäre dies, so müsste unter Anderem 1 Tropfen Schwefelsäure (specif. Gewicht = 1,843) im Vergleich mit Wasser 0,09215 wiegen, während er in Wahrheit nur 0,0350 wiegt etc. Wp.

Tropfglas ist ein Instrument, dessen man sich zur leichteren Abzählung von Tropfen verschiedener Flüssigkeiten bedient. Es kommt im Wesentlichen mit einer Pipette überein, aus der man durch Lüften des auf die obere Oeffnung gehaltenen Fingers die Flüssigkeiten in Tropfen abfliessen lässt. Zu demselben Zwecke würde sich eine Mohr'sche Quetschhahnbürette besonders eignen.

Salleron empfiehlt als Tropfglas ein Glaskölbchen mit seitlich angebrachtem Tubulus von nebenstehender Figur. Beim Neigen desselben fliesst das Liquidum sehr regelmässig in Tropfen aus. Form und Grösse des Kolbens können verschieden sein; der innere Durchmesser der Ausflussöffnung hat nur insofern Einfluss, als nach Grösse derselben die Schnelligkeit des Tröpfelns grösser oder geringer wird. Der äussere Durchmesser hingegen muss sich gleich bleiben, wenn das Instrument genau sein soll. Bei dem Salleron'schen Apparat ist er so berechnet, dass 10 Tropfen Wasser genau ein Gramm wiegen. Wiederholte Versuche geben stets dasselbe Gewicht, wenn die Mündung des Ausflussrohrs gehörig abgewischt und getrocknet worden. Wp.

Fig. 102.



Tropfsteine, syn. Stalagmiten und Stalaktiten (s. Bd. VIII, S. 186).

Trüffel<sup>1)</sup>, *Tuber cibarium* (*Lycoperdon tuber* L.) eine zur Familie der Gasteromycetes gehörende Pilzart kugelige bis faustgrosse Knollen

<sup>1)</sup> Literatur: Riegel, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. VII, S. 222. — Lefort, Compt. rend. Bd. XLIV, S. 898; ebendas. Bd. XLII, S. 91. — Frühere Versuche von

darstellend, schwärzlich, warzig, innen gelblich weiss, wie Muscatnüsse geädert, von eigenthümlichem angenehmen bisamartigem Geruch und gewürzhaftem Geschmack. Sie wachsen 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ ' tief unter der Erde, oft zu mehreren zusammen. In den Trüffeln soll die Larve von *Syrphus sphegeus* leben, andere Botaniker haben dagegen immer nur einen Käfer: *Anisotoma cinnamomea* nebst dessen Larven in derselben gefunden. Die Ansicht, wornach die Trüffeln durch den Stich eines Insectes in den Wurzeln von Bäumen ähnlich den Galläpfeln entstehen sollen, ist durch neuere Untersuchungen namentlich jene der Gebrüder Tulasne als irrig erwiesen. Dieselben haben gezeigt, dass die Entwicklung der Trüffeln in allen wesentlichen Zügen mit jener anderer Pilze übereinstimmt. Die Trüffel ist schon seit dem Alterthume als Leckerbissen früher auch wohl als Aphrodisiacum berühmt und kommt in den gemässigten Ländern aller Erdtheile vorzüglich in Eichen-, Buchen- und Kastanienwäldern vor. Man unterscheidet mehrere Arten dieser Pilze; für die Küche und dadurch für den Handel sind nur wenige desselben von Werth: vor allen die weisse Trüffel Piemonts (*Tuber Magnatum*), die berühmte Perigontrüffel (*Tuber melanosporum* und *brumale*) endlich die deutschen schwarzen Trüffeln (*Tuber aestivum* und *mesentericum*). Die Trüffeln lieben kalkhaltigen Mergelboden, und die in Norddeutschland gedeihenden stammen meist von den Kalkhügeln und Hochflächen, welche den Harz umsäumen, und zwischen diesem und dem Thüringer Walde sich ausbreiten. Auch in Baden und Böhmen kommen sie übrigens reichlich vor. Die Trüffel wird von Trüffeljägern durch eigens dazu abgerichtete Hunde seltener durch Schweine im Herbst zur Zeit der Reife aufgesucht.

Das Arom der Trüffel ist sehr flüchtig, und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem über. Riegel fand bei einer chemischen Untersuchung in den Trüffeln: braunes fettes Oel mit Spuren ätherischen Oels, scharfes Harz, Osmazom, Pilzzucker (identisch mit Mannit), in Alkohol unlösliche stickstoffhaltige Substanz, Pilzsäure nach Dessaignes' neueren Untersuchungen ein Gemenge von Aepfelsäure und Citronensäure, Boletsäure (wie Bolley und Dessaignes gezeigt haben, identisch mit Fumarsäure), so dann Fungin (identisch mit Cellulose), Pectin, Albumin, Pflanzenschleim, Phosphorsäure, Kali und Ammoniak. Der Zellstoff ist in den Pilzen und auch in *Tuber cibarium* immer in grosser Menge zugegen. Pectin dagegen fand Lefort nur in weissen Trüffeln, und zwar nur so lange sie unreif waren; auch die Fumarsäure (Boletsäure) wurde von Lefort in der Trüffel vermisst. Nach den Untersuchungen des letztgenannten Chemikers enthält die Trüffel im völlig reifen Zustande 70 Proc., die weisse Trüffel 71,25 Proc. Wasser. Von organischen Stoffen fand Lefort Mannit, Aepfelsäure, Citronensäure, ein nicht verseifbares Fett und die übrigen den Vegetabilien allgemein zukommenden Körper. Traubenzucker, der nach Vanquelin Braconnot und Lefort im *Agaricus edulis* vorkommt, fehlt nach dem letztgenannten Chemiker in der Trüffel. Der eigenthümliche Riechstoff der Trüffeln gehört, nach Lefort nicht zur Classe der ätherischen Oele, und der Farbstoff derselben findet sich vorzugsweise in den

Sporen. Die Angabe Braconnot's, dass die Eigenschaften dieses Farbstoffes die eines Gemenges von Ulmin und Ulminsäure seien, konnte Lefort nicht bestätigen. G.-B.

Trümmererz wurde in Ungarn der mit Fahlerz vorkommende und breccienartig durch Kalkspath zusammengekittete Kupferkies genannt. K.

Tscheffkinit, Tschewkinit, enthält, nach H. Rose<sup>1)</sup>, 21,04 Kieselsäure, 20,17 Titansäure, 47,29 Cer- Lanthan- und Didymoxyd, 11,21 Eisenoxydul, 3,50 Kalk, 0,22 Magnesia, 0,83 Manganoxydul, 0,12 Kali und Natron. Er findet sich derb und anscheinend amorph im Miascit bei Miask im Ilmengebirge, hat flachmuschligen Bruch, ist sammtschwarz, stark glasartig glänzend, fast undurchsichtig, hat dunkelbraunen Strich, die Härte = 5,0 bis 5,5 und das specif. Gewicht = 4,50 bis 4,55. Vor dem Löthrohre erhitzt glüht er schnell auf, bläht sich sehr stark auf, wird braun und schmilzt zu einer schwarzen Kugel, giebt mit den Flüssen die Reactionen von Eisen, Mangan und Kieselsäure; im Glaskolben erhitzt giebt er etwas Wasser; in Salzsäure ist er löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Das von Schubert<sup>2)</sup> als Tscheffkinit analysirte Mineral war Uralorthit wie N. v. Kokscharow<sup>3)</sup> angab. K.

Tschen<sup>4)</sup> sind die chinesischen messing- bis bronzegelben Münzen genannt; sie enthalten in 100 Thln. 55 bis 64 Kupfer, 26 bis 35 Zink, meistens noch 1 bis 2 Proc. Zinn, 2 bis 4 Proc. Eisen, zwischen 1 und 6 Proc. Blei, einige enthalten auch noch einige Procent Antimon und Arsen zuweilen noch etwas Nickel (Pöpplein).

Tschermigit, Ammoniak-Alaun, Ammonia-Alaun, *Alun-ammoniacal*, *Ammonalun*, *Ammonia-Alum*, in einem Braunkohlenlager bei Tschermig in Böhmen vorkommend, ein Ammonia-Thonerde-Alaun nach den Analysen von Gruner<sup>5)</sup>, Pfaff<sup>6)</sup>, Lampadius<sup>7)</sup>, Stromeyer<sup>8)</sup>. Derselbe bildet plattenförmige Massen mit stenglicher bis fasriger Absonderung, hat muschligen Bruch, ist farblos und graulichweiss, durchsichtig bis halbdurchsichtig, glasartig glänzend, hat die Härte = 2,0 und das specif. Gewicht = 1,75. Im Glaskolben erhitzt giebt er ein Sublimat von schwefelsaurem Ammoniak, mit Soda gemengt und gelinde erhitzt entwickelt er Ammoniakgeruch. Nach Scacchi<sup>9)</sup> findet sich derselbe Alaun in der Solfatara bei Puzzuoli in derben grauen Massen mit splittrigem Bruch, die auf der Oberfläche oder im Inneren verworren krystallisirt sind, oder in weissen opaken Massen. Aus der Auflösung in Wasser krystallisirten Octaëder mit Hexaederflächen.

Neuerdings beschrieb K. Peters<sup>10)</sup> Tschermigit aus der Braunkohle von Tokod bei Gran in Ungarn. K.

1) Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 591. — 2) Berzelius Jahrber. Bd. XXVI, S. 373. — 3) Dessen Materialien zur Mineralogie Russlands Bd. II, S. 150. — 4) Chem. Centralbl. 1859, S. 484. — 5) Gilb. Annal. Bd. LXIX, S. 218. — 6) Handb. d. analyt. Chem. Bd. II, S. 47. — 7) Gilb. Annal. LXX, S. 182; Bd. LXXIV, S. 303. — 8) Götting. gel. Anz. 1833, S. 2056. — 9) Deutsche geol. Ges. Bd. IV, S. 167. — 10) v. Leonh. N. Jahrb. f. Min. 1861, S. 661.



Tschornosem, syn. Schwarzerde (s. d. Art. Bd. VII, S. 402).

Tse-hong. Ein Gemenge von Bleiweiss mit Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde, als rothe Farbe in der Porcellanmalerei dienend (Salvétat).

Tsing-lien. Ein als rothe Farbe in der Porcellanmalerei dienendes Gemenge, hauptsächlich kieselsaures Zinnoxid und Bleioxid nebst wenig Kupferoxid zu Kobaltoxid und metallischem Gold enthaltend (Salvétat).

Tuber cibarium, syn. Trüffel (s. d. Art.).

Tuberkeln<sup>1)</sup>. Mit diesem Namen bezeichnen die Pathologen gewisse Pseudoplasmen, welche fast in alle Körpertheile abgelagert werden können, aber am häufigsten in den Lungen auftreten, und dann zur Lungentuberculose Veranlassung geben. Die Tuberkelablagerungen bilden entweder Knötchen von verschiedener Grösse, oder die Ablagerung erstreckt sich continuirlich über ein ganzes Organ oder wenigstens einen grösseren Theil eines solchen. Man unterscheidet demgemäss Tuberkelknoten (wenn diese Knoten sehr klein sind und nur etwa die Grösse eines Hirsekorns erreichen, nennt man sie Miliartuberkeln) und Tuberkelinfiltration. Die mikroskopische Untersuchung der Tuberkelmasse ergibt eine durchsichtige amorphe hyaline Grundsubstanz sich mikrochemisch dem geronnenen Faserstoff gleich verhaltend, — kleine Körnchen von  $\frac{1}{800}$ ''' Durchmesser bis zu unmessbarer Feinheit, meist von runder Form, in grösseren Massen von bräunlicher Farbe und undurchsichtig trübe, welche aus eiweissartigen Materien, oder aus Fett oder endlich aus Kalksalzen namentlich phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk bestehen. (Die erste Art wird weder von Säuren und Alkalien, noch von Aether angegriffen, die aus Fett bestehenden werden von Aether aufgelöst, die dritte Art endlich löst sich in Salzsäure zum Theil unter Aufbrausen) — und endlich unvollkommen entwickelte Zellen und Zellkerne mit oder ohne Kernkörperchen von  $\frac{1}{200}$  bis  $\frac{1}{400}$ ''' Durchmesser. Sie verschwinden auf Zusatz von Ammoniak und Kali. Ueberwiegen in der Tuberkelmasse die amorphe Grundsubstanz und die Zellenbildungen, so erscheint sie grau oder mattweiss von Farbe und halbdurchscheinend: graue Infiltration. Sind darin dagegen die zelligen Elemente vorherrschend, so ist die Masse gelblich undurchsichtig derbe speckig oder mürbe: gelbe Tuberkelmasse.

Die Tuberkelmasse wird als flüssige Masse ursprünglich abgelagert und erst allmählig fest; die weiteren Veränderungen, die sie erleidet, bestehen in der Erweichung: die gewöhnlichste Metamorphose der

<sup>1)</sup> Literatur. J. Vogel, Pathol. Anat. 1845, S. 243 u. ff. — Preuss, Tuberculor. pulmonis crudor. anal. chemica. Berolini 1835. — Lassaigue in Simon's Anthrochemie, S. 575. — Scherer, Untersuch. zur Pathol. S. 212 u. ff. — Fr. Simon, Anthrochemie, S. 575. — S. Wright, Medical Times 1844 u. 1845; daraus in Heller's Arch. f. phys. Chemie 1846. — A. Cozzi, Annali di chimia applicata alla medicina Luglio 1845; Giugno 1846; daraus in Heller's Arch. f. phys. Chem. 1846. — Thénard, Andral's path. Anat., Übers. von Becker, Bd. I, S. 326.

selben, wobei die amorphe Grundmasse zerfliesst, die histologischen Elemente zerfallen und Alles sich in eine emulsive dickliche eiterähnliche Flüssigkeit verwandelt, und in der Verkreidung oder Verkalkung. In der erweichten Tuberkelmasse zeigt das Mikroskop unter den Gewebstrümmern zuweilen Krystalle von Cholesterin und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia; die Flüssigkeit enthält eine Pyin ähnliche durch Essigsäure gerinnbare Substanz. Findet der Process der Verkreidung statt, so kommt es zu einer reichlichen Ablagerung von Kalkkörnchen, die sich in demselben Maasse vermehren, als die übrigen Bestandtheile des Tuberkels durch Resorption verschwinden. Dadurch geht der Tuberkel entweder in eine weisse pulverige oder kroidige Masse über, oder er wird zu einer compacten steinigen Substanz.

Chemische Untersuchungen der Tuberkeln wurden von Preuss, Lehmann, Scherer, Thénard, Lassaigne, S. Wright und A. Cozzi angestellt, ohne dass übrigens dadurch eine hellere Einsicht in die Bildung und das Wesen dieser Pseudoplasmen gewonnen wäre, als die gründlichen Untersuchungen der Pathologen und Histologen ergeben haben. Preuss fand in der Tuberkelmasse 19,5 Proc. feste Stoffe und 80,5 Proc. Wasser. Das Verhältniss der in Wasser löslichen festen Stoffe war in 100 Thln. folgendes: Cholesterin 4,94, oxalsaures Natron 13,50 Chlornatrium milch- und schwefelsaures Natron an eine eigenthümliche Materie gebunden 8,46, in Wasser sich lösende caseinartige Materie Chlornatrium schwefelsaures und phosphorsaures Natron 7,90, in der Hitze veränderte caseinähnliche Materie mit phosphorsau-rem und kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd, Magnesia und Schwefel (??). Was sich in Wasser nicht löste, bestand aus fibrösen Theilen mit etwas Fett. Auch Fr. Simon fand bei der Analyse von Pferdertuberkeln eine caseinartige Materie. Sie enthielten in 100 Thln.: Wasser 84,27, Cholesterinhaltiges Fett 1,40, Alkoholextract mit Salzen 1,52, Caseinähnliche Substanz mit Wasserextract 1,14, Wasserextract und Salze 3,80, unlösliche Bestandtheile 4,44. Lassaigne fand in den Lungentuberkeln eines Pferdes ausser coagulirtem Albumin eine bedeutende Menge phosphorsauren Kalks mit etwa  $\frac{1}{4}$  des Gewichtes an kohlensaurem Kalk. Dass die Tuberkelmasse ihrem Haupttheile nach aus einem Albuminat bestehe, ist auch von Lehmann und J. Vogel mit aller Bestimmtheit dargethan. Von Scherer untersuchte Tuberkelmassen aus dem Abdomen eines 23jährigen Mannes, sie enthielten in 100 Thln.: Wasser 89,38 und feste Stoffe 10,62. Der feste Rückstand enthielt: Fett 2,54, Casein und Alkoholextract 1,24, Pyin und Wasserextract 0,62, Salze 0,74, rohe Tuberkelmasse 5,45 Thle. Die von Fetten und extractiven Materien befreite Substanz, der Elementaranalyse unterworfen, gab im Mittel aus drei Versuchen in 100 Thln.: Kohlenstoff 55,2, Wasserstoff 7,0, Stickstoff 16,5, Sauerstoff 21,2 Thle.; zu ähnlichen Resultaten kam Scherer bei der Untersuchung der Tuberkeln von Leber und Lunge.

Ueber die chemische Beschaffenheit der Lungentuberkeln in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien sind die Beobachtungen von S. Wright und A. Cozzi besonders erwähnenswerth, obgleich sie wenig Uebereinstimmung darbieten ja in einzelnen Punkten sich geradezu widersprechen. Nach Wright ist der primitive Tuberkel im flüssigen Zustande eine neutral reagirende albuminöse Flüssigkeit, die hauptsächlich Natron-Albuminat zu enthalten scheint; der fest gewordene

Tuberkel dagegen verhält sich wie geronnenes Eiweiss und führt viel erdige und alkalische Salze. Der Tuberkel gewinnt mit zunehmender Reife an Fett und leimgebender Substanz; im rohen Tuberkel soll nach Wright die leimgebende Substanz fast gänzlich fehlen. Gewöhnlich steht die Menge des Fettes in umgekehrtem Verhältniss zu jener der leimgebenden Substanz, auch sollen mit der Zunahme der letzteren die anorganischen Salze abnehmen. Bei der Erweichung der Tuberkeln verschwindet nach Wright das leimgebende Gewebe und das Fibrin, das Fett wird zersetzt, es entwickeln sich Ammoniak und Schwefelammonium, und die Masse geht rasch in Fäulniss über.

Wright fand bei zwei Analysen reifer Tuberkeln in 100 Thln. derselben: Albuminate 76,9 und 65,2, Fette 7,4 und 15,9, leimgebende Substanz 11,8 und 6,4, phosphorsauren und schwefelsauren Kalk und Chloralkalimetalle 2,5 und 11,2 kohlensauren Kalk (und Eisenoxyd) Spuren. Cozzi dagegen fand zwischen rohen und erweichten Tuberkeln keine qualitative Verschiedenheit wohl aber quantitative Unterschiede. Im rohen Tuberkel sollen Cholesterin, Fette, Albuminate und Collagen vorherrschen, im erweichten dagegen Osmazom und geronnenes Albumin(?), was nicht allein mit den Beobachtungen von Wright im Widerspruche steht, sondern auch an und für sich sehr wenig wahrscheinlich ist.

Wenn die Tuberkeln verkreiden, so werden darin die Kalksalze namentlich phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk vorherrschend, in Säuren lösen sie sich fast gänzlich auf, während Wasser nur wenig daraus aufnimmt. Thénard fand in verkreideten Tuberkeln nur 3 Proc. organische Substanz und 96 Proc. anorganische Salze. Lebert's Ansicht, dass die verkalkten Tuberkeln als Hauptbestandtheile Chlornatrium und schwefelsaures Natron enthalten, ist unrichtig. G.-B.

Tubulatur oder Tubulus nennt man die auf die Kugeln von Retorten oder Kolben oder auf Flaschen aufgesetzten Hälse, welche man mit Stöpseln verschliessen kann. Bisweilen schleift man Glasstöpsel ein, da dieselben jedoch sich leicht festsetzen und sehr leicht die Tubulatur bei wechselnder Temperatur sprengen, so benutzt man sie nur, wenn Kork oder Cautschukverschluss unanwendbar erscheint. Hat man ein Gefäss mit Tubulus und Glasstöpsel erhitzt, so sollte man womöglich vor beginnender Abkühlung den Stöpsel lüften, weil der Hals

Fig. 102.



Fig. 103.



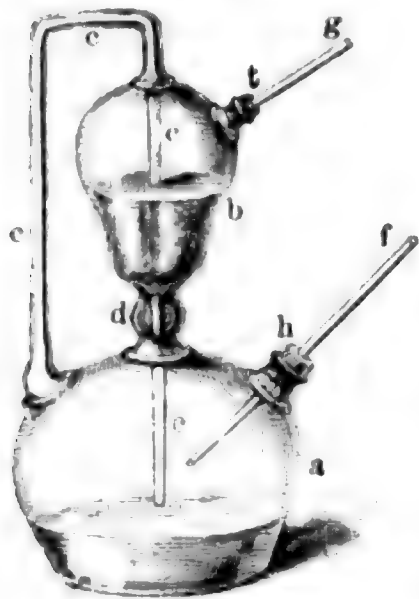
beim Erhitzen weiter wird, daher der Stöpsel tiefer einzusinken Gelegenheit hat, und sich dann beim Erkalten entweder so fest klemmt, dass er nicht wieder zu öffnen ist oder sogar ein Springen des Tubulus.



der sich nicht genügend zusammenziehen kann, verursacht. Noch gefährlicher ist es, einen kalten Stöpsel in einen erwärmten Tubulus einzusetzen.

Auch wenn man nur Korkstöpsel namentlich durchbohrte, welche Thermometer oder Glasröhren tragen in den Tubulus einzusetzen hat, ist es doch wünschenswerth, dass dieselben ausgeschliffen seien, weil man dann sicher ist, dass die Oeffnung rund ist und der Kork leicht luftdicht schliesst.

Fig. 104.



Auch Flaschen, welche mit mehr als einem Halse versehen sind, nennt man tubulirt. Sie dienen zur Zusammenstellung des Woulff'schen Apparates und erlauben gewöhnlich nur einmal durchbohrte Korke anzuwenden (Fig. 102). Auch dicht über dem Boden der Flaschen schraubt man bisweilen einen Tubulus auf um Flüssigkeiten ausfliessen zu lassen ohne die Flasche neigen zu müssen (Fig. 103). Fig. 104 zeigt die Anbringung einer anderen Art von Tubulus.

Nicht immer ist der Tubulus kurz und weit zum Einsetzen von Stöpseln, man zieht ihn bisweilen in Röhrenform aus und kann ihn dann direct mit Cautschuk- und Glasröhren verbinden, oder auch wo es zweckmässig erscheint mit Hülfe des Löthrohres ab- und zuschmelzen. Löwe<sup>1)</sup> hat Woulff'sche Flaschen der Art beschrieben. Anthon<sup>2)</sup> hat besondere Vorrichtungen angegeben, welche die Woulff'schen Apparate im grossen Betrieb ersetzen sollen. V.

Türkis, orientalischer Türkis, wird der blaue Kalait genannt (s. d. Art. Bd. IV, S. 246).

Türkischroth, Adrianopelroth, s. unter Rothfärberei Bd. VI, S. 895.

Tuesit, ein am Ufer des Tweed in Schottland im bunten Sandstein vorkommendes Mineral, welches dem Steinmark oder Kaolin nahe steht, wie die Analysen von Thomson<sup>3)</sup> und Richardson<sup>4)</sup> zeigen. Es ist derb, dicht, bläulichweiss, schwach wachsartig glänzend bis matt, undurchsichtig, lässt sich schneiden, hat die Härte = 2,5 und das specif. Gewicht = 2,4 bis 2,6. Vor dem Löthrohre erhitzt wird es lichtblau und spröde, mit Borax giebt es ein farbloses Glas. K.

Tufait ist der vulcanische Tuff genannt worden.

Tuffe, im Besonderen vulcanische Tuffe werden mehr oder minder lockere erdige bis dichte Massen mit weissem Bruche genannt, welche in der Reihe der sogenannten Trümmergesteine vorwaltend das Resultat mechanischer Zerreibung bei den Ausbrüchen von Vulkanen sind, indem die Vulcane staubartige Massen untermengt mit Gesteins-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 347. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. CLVI, S. 144. — <sup>3)</sup> Dessen Outl. T. I, S. 244. — <sup>4)</sup> Ebendas.

brocken hervorschleudern, die vulcanische Asche, welche entweder nachträglich mit Wasser durchtränkt, zur Bildung der Tuffe Veranlassung giebt, oder welche aus Vulcanen mit Wasser getränkt in Gestalt des vulcanischen Schlammes herausfließt und durch spätere Erhärtung die Tuffe erzeugt. Ausser solchen neueren Tuffbildungen, wozu der Posiliptuff, Peperin und Trass gehören, hat man auch solche Bildungen als Folgen der Thätigkeit früherer Vulcane gefunden, und benennt dieselben nach den Gesteinsarten, mit welchen sie verwandt erscheinen wie Bimssteintuff, Trachyttuff, Porphyrtuff u. s. w. K.

Tuffkalk s. Kalktuff.

Tuffstein ist fester Tuffkalk.

Tufftripel, syn. Kieseltuff oder Kieselsinter. (Bd. IV, S. 351).

Tuggkadaharz, Kauharz s. Spänkada, Bd. VIII, S. 72.

Tula-Ackersäure nennt Hermann<sup>1)</sup> eine in essigsaurem Natron lösliche Quellsatzsäure (s. unter Humus Bd. III, S. 938).

Tulicunaöl oder Tallicoonahöl, syn. Carapa-Oel (s. 2. Aufl. Bd. II, 2. S. 786).

Tulpenbaum, *Liriodendron Tulipifera*. Die Wurzelrinde soll nach Emmet reinen krystallisirbaren Bitterstoff das Liriodendrin enthalten, das Bouchardat aber nicht darstellen konnte. Letzterer stellte aus der Tulpenbaumrinde einen krystallisirbaren Körper dar, den er Piperin nennt (s. Bd. IV, S. 927).

Tulpenbaumbitter, syn. Liriodendrin (s. Bd. IV, S. 927).

Tulucunin nennt Caventou<sup>2)</sup> einen in der Rinde von *Carapa Tulucana* (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 787) enthaltenen Bitterstoff, dessen Zusammensetzung nach ihm  $C_{20}H_{14}O_8$  ist. Er stellt ihn aus dem wässerigen Extract der Rinde dar, indem er es mit Weingeist extrahirt, die Lösung mit Kalkmilch versetzt, nach dem Absetzen wieder eindampft und dann mit Chloroform behandelt; beim freiwilligen Verdunsten der so erhaltenen Lösung bleibt eine hellgelbe amorphe Masse zurück, die Caventou Tulucunin nennt; sie ist harzig, schmeckt sehr bitter, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Chloroform, nicht in Aether. Sie färbt sich bei Einwirkung von Schwefelsäure in der Kälte, beim Behandeln mit Oxalsäure Weinsäure oder Citronensäure in der Wärme blau. Fe.

Tungstein, syn. Scheelit.

Tungsteinmetall, Tungsteinoxyd, Tungstein-säure u. s. w., syn. Wolframmetall, Wolfram-oxyd, Wolframsäure u. s. w.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 80.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXXV, p. 189; Jahresber. 1859, S. 583.

**Tunicin.** Ein der Cellulose ähnlicher vielleicht damit identischer Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , welcher in dem Mantel der Ascidien vorkommt. Schmidt<sup>1)</sup> hatte hier zuerst einen nach ihm mit Cellulose identischen Körper nachgewiesen, dessen Gegenwart in den Hüllen der Ascidien von Löwig und Kölliker<sup>2)</sup>, später von Schacht<sup>3)</sup> bestätigt ward. Berthelot<sup>4)</sup> hält die Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften besonders den grösseren Widerstand bei Einwirkung chemischer Agentien zwischen diesem Körper und der Cellulose hinreichend, um ihm einen eigenen Namen Tunicin (nach dem Vorkommen in den Tunicaten) zu geben.

Man erhält dies Tunicin analog wie Cellulose aus der Hülle der Ascidien (*Cynthia*) durch aufeinander folgendes Auskochen mit Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. Die Hülle bleibt hier als farblose Masse ohne Veränderung der Structur zurück (Schmidt). Berthelot kocht die Hüllen zuerst mit concentrirter Salzsäure, dann mit Kalilauge von 1,28 specif. Gewicht aus, worauf mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen wird.

Das Tunicin zeigt alle die wesentlichen Eigenschaften der Cellulose und seine Unlöslichkeit in den verschiedenen Flüssigkeiten, nur ist es noch beständiger. Es verändert sich nicht durch Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure und concentrirte Kalilösung, und kann selbst mit diesen Flüssigkeiten längere Zeit ohne Veränderung gekocht werden, es wird durch Borfluorid in der Kälte nicht geschwärzt, und selbst wochenlanges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure verändert es nicht. In rauchender Salpetersäure oder Schwefelsäure zerfliesst es zu farblosen Flüssigkeiten; wird die mit Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit mit Wasser längere Zeit gekocht, so enthält die Flüssigkeit Glucose oder einen ähnlichen Zucker. Fe.

**Turbith s. Turpeth.**

**Turf, syn. für Torf.**

**Turfol** nennt Vohl<sup>5)</sup> ein aus Torftheer durch fractionirte Destillation und Reinigung erhaltenes leichtes Oel, welches aus einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe besteht; es ist farblos dünnflüssig, von ätherischem Geruch und hat ein specif. Gewicht von 0,820 und brennt mit hellleuchtender Flamme (s. S. 951).

**Turgit**,  $2Fe_2O_3.HO$  nach R. Hermann<sup>6)</sup> ein Mineral aus der Nähe des Flusses Turga in den turginskischen Kupfergruben unweit Bogoslawsk am Ural, welches derb mit flachmuschligem bis ebenem Bruche vorkommt, braunroth, matt, undurchsichtig und im Striche glänzend ist, helleres Strichpulver, die Härte = 5,0 und das specif. Gewicht = 3,54 bis 3,74 hat. Mit diesem Turgit gehört wahrscheinlich das von Breithaupt<sup>7)</sup> Hydrohämatit genannte und von F. W.

---

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 318. — <sup>2)</sup> Berzelius' Jahresber. Bd. XXVII, S. 685; Annal. des sciences T. V, p. 193. — <sup>3)</sup> Müller's Archiv f. Phys. 1851, S. 176. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XLVII, p. 227; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 371; Chem. Centralbl. 1858, S. 675; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 149. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 194. — <sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 96. — <sup>7)</sup> Dessen Handb. d. Min. Bd. III, S. 846.



Fritzsche analysirte Mineral von Siebenhitz bei Hof in Bayern zusammen, welches auch an anderen Orten vorkommt, wie das von Bergemann und Pfeiffer<sup>1)</sup> analysirte von der Grube Louise bei Horhausen in Nassau zeigt. Dasselbe ist fasrig, in stalaktitischen Gestalten und derb, auch als Pseudomorphose nach Siderit vorkommend, dunkelroth ins Graue und Braune gehend, seidenglänzend, in halbmetalischen Glanz geneigt, undurchsichtig, hat blutrothen Strich, Härte = 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht = 4,29 bis 4,49. Der Hydrohämatit stimmt in der Zusammensetzung mit dem Turgit überein, und es ist daraus ersichtlich, dass die Species  $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{HO}$  wie die verwandten Species Pyrrhosiderit, Brauneisenerz und Gelbeisenerz fasrig bis dicht und erdig vorkommt. Manche Vorkommnisse mögen jedoch auch Gemenge von Hämatit und Brauneisenerz als Umwandlungsproducte sein. K.

Turmalin, Schörl, rhomboëdrischer Turmalin, Aschenzieher, Siberit, Daourit, Aphricit, Achroit, Apyrit, Rubellit, Indikolith, Picotit, Stangen- und Graupenschörl, elektrischer Schörl, Stangenstein, krystallisirter Lepidolith, *Tourmaline*, *Sorlo*, *Tormalina*, *Shorl*, ein in seiner Zusammensetzung wechselndes Mineral, welches auf Grund sehr vieler Analysen durch die allgemeine Formel  $3 \text{RO} \cdot \text{SiO}_3 + n(3 \text{R}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3)$  ausgedrückt werden kann. Die zahlreichen Analysen, welche in Rammelsberg's Handb. d. Mineralch. S. 673 zusammengestellt sind, ergaben zunächst, dass die Turmaline als einatomige Basen Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk, Natron, Lithion, Kali enthalten, und dass die Mengen dieser Basen unter denen besonders Magnesia Eisen und Manganoxydul voranstehen sehr wechseln, weshalb C. Rammelsberg, welcher selbst die meisten Turmalin-Analysen lieferte, sie als Magnesia-Turmaline, Magnesia-Eisen-Turmaline, Eisen-Turmaline, Eisen-Mangan-Turmaline und Mangan-Turmaline unterschied. Als anderthalbatomige Basis enthält der Turmalin Thonerde nach früheren Analysen auch Eisen- und Manganoxyd, wogegen A. Mitscherlich<sup>2)</sup> gefunden hat, dass sie nur Oxydule von Eisen und Mangan enthalten. Ausserdem enthalten alle Turmaline etwas Borsäure, welche nur dann eine gemeinsame Formel der Turmaline möglich macht, wenn sie als Stellvertreter der Thonerde in Rechnung gebracht wird; auch etwas Fluor ist vorhanden, welches Fluorsilicium bildend als Stellvertreter von Sauerstoff in Rechnung gebracht werden muss.

Die Turmaline, welche trotz des Wechsels der Bestandtheile, wie derselbe besonders die Magnesia das Eisen- und Manganoxydul berührt, nicht in mehrere Species zerlegt werden können, weil die Untersuchung derselben noch nicht als beendet anzusehen ist, finden sich sehr häufig krystallisirt, die Krystalle sind hexagonale rhomboëdrisch-hemiëdrische und zum Theil sehr flächenreiche; vorherrschend sind dieselben prismatisch mehr oder weniger lang seltener kurzprismatisch, und zeigen in der verticalen Zone das hexagonale Prisma in diagonalen Stellung  $R\infty$  entweder für sich oder noch in Combination mit dem hexagonalen Prisma in normaler Stellung  $\infty R$ , dessen Flächen aber meist nur hemimorphisch auftreten, entweder drei abwechselnd breiter drei schmaler.

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. S. 989.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 1.

oder als trigonales Prisma, wodurch also die Krystalle häufig sechseckig- oder neunseitig- prismatische sind, durch das Vorherrschen des trigonalen Prisma fast dreiseitige, was besonders die Turmalinkrystalle charakterisirt, wenn sie in Gebirgsarten eingewachsen sind und durchgebrochen gesehen werden. Die prismatischen Flächen sind meist vertical gestreift. An den Enden sieht man ausser den Basisflächen  $oR$  am öftersten Rhomboëder, deren drei zu erwähnen sind,  $R$  mit dem Endkantenwinkel  $= 133^{\circ}10'$ ,  $\frac{1}{2}R'$  mit dem Endkantenwinkel  $= 155^{\circ}$  und  $2R'$  mit dem Endkantenwinkel  $= 103^{\circ}3'$ . Häufig erkennt man den Hemimorphismus des Turmalin durch die verschiedene Ausbildung der Krystallenden, indem z. B. an dem einen  $R. \frac{1}{2}R'$  an dem andern  $R. 2R'$  oder an dem einen  $oR. \frac{1}{2}R'$ , an dem andern  $R. oR$  und so überhaupt verschiedene Flächen vorherrschend sind. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar nach  $R$  und  $R\infty$ , meist eingewachsen oder aufgewachsen, auch zu stengligen bis fasrigen Aggregaten mit verschiedener Stellung der Krystalloide gegen einander, seltener zu körnigen Aggregaten verwachsen. Der Bruch ist muschlig bis uneben. Gewöhnlich ist der Turmalin gefärbt häufig schwarz bis braun, oder bis grün, auch gelb, blau, roth, grau, selten farblos, undurchsichtig bis durchsichtig, glasartig glänzend; die Härte ist  $= 7,0$  bis  $7,5$  und das specif. Gewicht  $= 2,90$  bis  $3,25$ . Durch Reiben besonders durch Erwärmen wird der Turmalin elektrisch und zwar polarisch (daher Aschenzieher elektrischer Schörl genannt) und die polare Elektricität steht mit dem Hemimorphismus, mit der verschiedenen Ausbildung an den Enden zusammen. Es finden sich auch Farbenwechsel, indem Krystalle mehrfarbig sind; die Vertheilung der Farben ist der Länge nach oder nach dem Centrum oder der Achse sichtbar, so dass z. B. Turmalinkrystalle an den Enden schwarz, weiter entfernt grün mit verschiedenen Schattirungen, in der Mitte farblos oder weniger gefärbt sind, oder wieder verschiedene gefärbte Hüllen um einander wechseln. Im Allgemeinen hängen die Farben der Turmaline mit dem Wechsel der Zusammensetzung zusammen, so dass die rothen (Rubellit, Siberit, Daourit, Apyrit) solche sind, welche Lithion und Mangan wenig oder kein Eisen enthalten (Mangan-Turmaline), violette blaue und grüne meist Lithion, Eisen- und Mangan enthalten (Eisen-Mangan-Turmaline), die schwarzen entweder Eisen-Turmaline oder Magnesia-Eisen-Turmaline, die gelben und braunen meist Magnesia-Turmaline sind. Das chemische Verhalten der Turmaline wechselt daher auch mit den Farben und mit der Zusammensetzung, indem sie im Allgemeinen leicht schmelzbar bis unschmelzbar sind, mit oder ohne Aufblähen und Anschwellen. Nach C. Rammelsberg<sup>1)</sup>, welcher zunächst nach dem Lithiongehalt die lithionfreien und lithionhaltigen trennt, bilden die lithionfreien je eisenreicher um so leichter vor dem Löthrohre unter starkem Aufblähen weisse oder gelbliche Massen, welche dann zu weissen gelblichen oder grauen Schlacken schmelzen. Mit Flussspath und saurem schwefelsauren Kali geben sie gleich allen übrigen die Reaction der Borsäure. Die Magnesia-Eisen-Turmaline geben nach dem Aufschwellen eine weisse, graue, gelbliche, grünliche oder braune Schlacke, die Eisen-Turmaline nach dem Aufschwellen braune oder schwarze Schlacken, die Eisen-Mangan-Turmaline schmelzen (die dunklen oder blauen) vor

<sup>1)</sup> Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 678.

dem Löthrohre schwer und mit schwachem Anschwellen zu grauen oder bräunlichen Schlacken und sintern im Ofenfeuer stark zu dunkelbraunen Massen; die grünen werden vor dem Löthrohre weiss, opak, schmelzen an sehr dünnen Kanten zu einem feinblasigen Email und geben im Tiegel porcellanartige Massen ohne Schmelzung; nur der grüne Turmalin aus Brasilien und der von Chesterfield in Massachusetts bläht sich vor dem Löthrohre auf, giebt theilweise eine graugelbe Schlacke theilweise eine ungeschmolzene violettgrüne Masse, sintert im Tiegel stark, wird undurchsichtig und bräunlich; die Mangan-Turmaline blättern sich meist vor dem Löthrohre auf, werden weiss und undurchsichtig, im Tiegel ebenso, zuweilen mit schwachem Zusammensintern. In starker Rothglühhitze erleidet jeder Turmalin einen mehrere Procente betragenden Gewichtsverlust, herrührend von dem Entweichen von Fluorsilicium, vielleicht auch von Fluorbor. Viele Turmaline (die meisten Magnesia und Eisen enthaltenden) schwellen dabei zu sehr porösen Massen auf, andere (die Lithion enthaltenden) werden emailartig. Erst nach dieser Veränderung lässt sich ihr Pulver durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen, während diese auf den ursprünglichen Turmalin sehr wenig einwirkt, andere Säuren ihn aber noch weniger angreifen. Nach F. v. Kobell wird das Pulver von Schwefelsäure vor dem Schmelzen unvollkommen nach demselben fast vollkommen zersetzt. R. Hermann <sup>1)</sup>, welcher die Turmaline als Schörl Achroit und Rubellit unterschied, wollte auch Kohlensäure gefunden haben, was aber nach C. Rammsberg nicht der Fall ist. K.

Turmalin, künstlicher, hat man das schwefelsaure Jodchinin (Herapatit von Haidinger) wegen seiner optischen Eigenschaften genannt (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1031).

Turmalinfels, Turmalinschiefer, Schörlfels, Schörlschiefer. Turmalin und Quarz finden sich in ähnlicher Weise wie Glimmer und Quarz im Gemenge mit einander als Gebirgsart und ergeben so den Turmalinfels und Turmalinschiefer; jener ist ein krystallinisch-körniges Gemenge, worin auch noch Feldspathkrystalle vorkommen, in diesen wechseln nadelförmiger bis körniger Turmalin und körniger Quarz lagenweise mit einander. Sie gehen durch Aufnahme von Glimmer in Glimmerschiefer, oder von Feldspath in Gneis über, wie der Turmalinfels genannte Gemenge in Turmalingranit. K.

Turmerie, der englische Name für Curcuma.

Turnbull's Blau, eine dem reinen Berlinerblau ähnliche Farbe, ist wesentlich Eisensferridcyanür, und wird durch Fällen von Eisenvitriol mit rothem Blutlaugensalz in kalter Lösung erhalten (s. Bd. III, S. 57).

Turnerit, Spinther, Pictit, von Mont Sorel im Dauphiné, nach Children <sup>2)</sup> ein Silicat von Thonerde, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd. K.

Turner's Gelb, Patentgelb, Mineralgelb, Englisch-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 232.

<sup>2)</sup> Annal. of phil. T. XVIII, p. 341.



gelb, *Jaune brevète, Patent-Yellow*, ist Basisches Bleichlorid; (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 51).

**Turpeth, Turbith, Turpethum.** Dieser Name bezeichnete früher zwei als Arzneimitteln gebräuchliche Quecksilbersalze. Der *Mineral-Turbith Turpethum minerale* ein citrongelbes beim Erhitzen vorübergehend rothwerdendes Pulver ist basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, hauptsächlich drittel-saures Salz,  $3 \text{ Hg O} \cdot \text{SO}_3$ , wird durch Behandeln des neutralen Salzes mit heissem Wasser oder durch Fällen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natron und Erwärmen des Gemenges erhalten.

Der Salpeterturpeth ist gelbes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd, es wird durch Behandeln der krystallisirten halbsauren Salze  $2 \text{ Hg O} \cdot \text{NO}_3$  mit kaltem Wasser erhalten, und ist hauptsächlich drittel-saures Salz.

**Turpeth, natürlicher, syn. Quecksilberhornerz.**

**Turpethwurzel, Turbithwurzel.** Die Wurzel von *Convolvulus Turpethum* L. einer in Ostindien und Australien einheimischen Pflanze, von widerlichem süßlichen Geschmack, enthält nach Boutron-Charlard<sup>1)</sup> ätherisches Oel, Fett, einen gelben Farbstoff und ein drastisches Harz.

**Turrit, syn. Rutil.**

**Tusche<sup>2)</sup> chinesische** wird in der Mandarinensprache Chinn-Me, in der Cantonsprache Kinn-Mak genannt. Sie kommt in der Regel in länglichen vierseitigen Prismen vor bisweilen mit Goldblatt bedeckt, meist mit Zeichnungen wenigstens auf den zwei breiten Seiten versehen, die theils vergoldet theils roth oder blau oder grün bemalt sind. Der Bruch feiner Tusche ist glänzend und schön schwarz, benetzt man sie so trocknet die Stelle leicht und nimmt einen Kupferglanz an. Die Masse ist ausserordentlich fein, mit wenig Wasser gerieben liefert sie eine schön braunschwarze Flüssigkeit, die sich beliebig mit Wasser zu leichter Farbe verdünnen lässt. Streicht man sie mit dem Pinsel auf Papier, so lassen sich die Ränder mit einem Pinsel voll reinem Wasser, so lange sie nicht getrocknet sind, vollkommen gleichmässig verwaschen. Einmal getrocknet kann man sie nicht mehr verwaschen, so fest haftet sie auf dem Papier, dagegen auf Glas oder Porzellan aufgestrichen erweicht sie beim Befeuhten mit Wasser und vertheilt sich wieder vollständig darin. Eine selbst sehr dunkle Tuschlösung muss aus der Feder und dem Pinsel leicht fließen.

Dass diese Farbe feinsten Russ enthält, wird nicht bezweifelt, aber durch blosses Mengen von Russ mit einer Leimlösung erhält man sie nicht mit all den angegebenen Eigenschaften.

Nach Mittheilungen von Duhalde machen die Chinesen eine Abkochung von drei Pflanzen (deren chinesische Namen er angiebt, ohne

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. 1822, T. VIII, p. 131.

<sup>2)</sup> Nouv. dict. univ. des Arts et Métiers. Bruxelles 1829, T. IV, p. 351. — Dingler's polyt. Journ. Bd. CL, S. 212. — Behrens; Bd. CXXI, S. 236 Boswell; Bd. CX, S. 438 aus d. Monit. industr. 1848; Bd. LIX, S. 320; Bd. LX, S. 238; Bd. LI, S. 57 aus d. Encycl. Japonain par Julien; Bd. XXV, S. 80 Surrogat, S. 173 Steiner, Vorschrift; Bd. XVI, S. 265 Fontenelle, Vorschrift.

dieselben jedoch näher zu kennzeichnen), fügen Ingwersaft hinzu und Verdampfen diese Flüssigkeit zur Extractconsistenz. 10 Thle. hiervon werden mit 4 Thln. Leim aus Eselshaut gemengt und mit 10 Thln. feinstem Russ zusammengeknetet, geformt, getrocknet und verziert. Proust hat bei der Analyse Russ, Leim, und etwas Campher nachgewiesen. Es ist möglich, dass letzterer aus dem Saft einer der Pflanzen stammt. Proust behauptet, gute Tusche gemacht zu haben, indem er Russ mit Leimlösung mischte und eindampfte. Den Russ reinigte er durch Pottaschenlösung; es wäre möglich, dass ein Rest derselben beim Eindampfen auf den Leim wirkte und ihn so veränderte, dass er mit kaltem Wasser keine Gelatine mehr bildet. Mérimée behauptet, dass mit unverändertem Leim gefertigte Tusche nicht aus der Feder fliesse und auch nachdem sie getrocknet sei, sich mit Wasser verwaschen lasse. Er schreibt deshalb vor, den Leim so lange (im Papinianischen Digestor) zu kochen, bis er die Eigenschaft verloren hat in der Kälte zu gelatiniren, einen Theil dieser Lösung durch wässeriges Galläpfelextract zu fällen, den Niederschlag in Ammoniak zu lösen, den anderen Theil der veränderten Leimlösung zuzumischen und nun so viel geglühten Russ einzuverleiben, dass eine formbare Masse entsteht, die man auf der Glastafel mit Läufer feinreibt, wobei man etwas Moschus und Kampfer, um den schlechten Leimgeruch zu verdecken, zusetzt.

Die geformten Prismen trocknet man langsam in Asche und decorirt sie alsdann.

Zu den geringeren Tuschsorten, welche einen körnigen matten Bruch zeigen, mit unächtem Gold und Silber verziert werden, was das Schwarzwerden derselben bemerklich macht, wird Kienruss genommen, der durch Verbrennen von Tannennadeln und Zweigen gewonnen wird, zu den feinen Sorten nimmt man nur Oelruss, in China soll dazu Sesamöl benutzt werden, welches man in Lampen mit Dochten bei unvollständigem Luftzutritt brennen und den Russ sich an darübergestellten mit Wasser gefüllten Töpfen absetzen lässt.

Die chinesische Tusche wird in Catty's zu 12 Taels oder 452 Grm. verkauft. Die gewöhnlichen Abtheilungen sind 5, 10, 20, 40, 60 und 80 Stangen im Catty.

Nach Boswell soll man eine gute Tusche erhalten, wenn man in Aetzkalilauge soviel Hornspähne als möglich kochend löst, zur Trockne verdampft und bei verstärkter Hitze zum Schmelzen bringt, sie dann in ihrem doppelten Gewicht kochenden Wassers löst und Alaunlösung zusetzt, welche einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Diesen wäscht man mit Wasser und setzt Gummi zu, um feste Stangen zu formen.

Nach Behrens wird bester feinsten Russ in einen Sack mit den Händen so fest als möglich eingepresst, dann langsam unter einer starken Presse comprimirt, dann schneidet man den Sack ab und presst den Russkuchen zwischen stark aber nicht bis zum Glühen erhitzten Platten. Der so comprimirte Russ zeigt Metallglanz, wenn man ihn reibt, er lässt sich in Stangen zersägen und diese bilden, wenn sie geglüht werden, die beste Zeichenkreide. Das Ausglühen findet bei langsam gesteigerter Temperatur in eisernen Töpfen zwischen Kohlenstaub statt. Diesen Russ begiesst man mit Catechutinctur und reibt ihn damit zu einem Brei von Mussconsistenz; diesen versetzt man mit etwas Moschustinctur, dampft zu Pillenmasseconsistenz unter stetem Rühren auf dem Wasserbade ein und presst diese Masse zuletzt zwischen erwärm-

ten Metallplatten so stark als möglich. Das Product soll allen Anforderungen entsprechen.

V.

**Tussilago.** Die Wurzel von *Tussilago petasites* L. (*Petasites vulgaris* Desf.) enthält, nach Reinsch<sup>1)</sup> ätherisches Oel, eine krystallisirbare Harzsäure Resinapitsäure genannt, ein Harz, welches eigenthümlich sein soll und als *Petasit* bezeichnet ist (es giebt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren eine smaragdgrüne Lösung, bei Anwendung von Salzsäure wird sie später blau); sonst enthält die Wurzel noch Traubenzucker, Mannit, Inulin, Gerbstoff und die gewöhnlichen Pflanzensubstanzen.

Fe.

**Tutia alexandrina**, syn. *Cadmia fornacum* (siehe 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 619).

**Tutenkalk**, **Tutenmergel**, syn. **Tuttenkalk** oder **Duttenkalk** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 534).

**Typen** s. unter **Theorie** S. 674.

**Typha.** Von dieser Wasserpflanze sind zwei Arten untersucht. *T. latifolia* L. enthält im Blütenstaub nach Braconnot<sup>2)</sup> 3,6 Stearin und Olein, 18,3 Zucker, 2,0 Stärkmehl, 25,9 Pollenin, 2,5 Phosphate von Kalk Magnesia und Kali nebst geringen Mengen anderer Kalisalze, und 0,4 Kieselsäure.

Der Wurzelstock dieser Pflanze enthielt im frischen Zustande, nach Lecoq<sup>3)</sup> auf 73 Wasser im December 12,5 Stärkmehl; im April nur noch 10,5 Stärkmehl. Eine Abkochung der Wurzel soll von den Türken als Mittel gegen Wasseraucht und Schlangenbiss gebraucht werden (Lauderer).

Schulz-Fleeth<sup>4)</sup> fand in 100 Thln. der ganzen Pflanze von *Typha angustifolia* L. nach dem Trocknen 9,58 Asche; diese enthielt in 100 Thln: Kali 14,8, Kalk 21,9, Magnesia 1,56, Eisenoxyd 0,2, Schwefelsäure 2,5, Kieselerde 0,6, Kohlensäure 21,0, Phosphorsäure 3,9, Chlorkalium 16,8, Chlornatrium 16,9.

Fe.

**Typoskop**, **Musterzeiger**, nennt Emsmann<sup>5)</sup> in Stettin einen Apparat, eine Combination eines Kaleidoskops mit einem polyëdrischen Glase, welches beim Entwerfen von Musterzeichnungen benutzt werden soll; es giebt eine grosse Mannigfaltigkeit von Mustern, indem man nicht wie beim Kaleidoskop den ganzen Stern, sondern nur eine Zacke desselben übersieht.

**Tyrit** nannten D. Forbes und T. Dahl<sup>6)</sup> ein undeutlich krystallisirtes Mineral von Tromøe in Norwegen, welches sich noch an einigen anderen Punkten findet und vorwaltend aus unterniobsaurer Yttererde mit verschiedenen anderen Bestandtheilen und etwas Wasser besteht. An deutlichen Krystallen fanden Kenngott und M. Bondi<sup>7)</sup> die Gestalt mit der des Fergusonit übereinstimmend, und gegen die deshalb ausgesprochene Identität mit Fergusonit sprach sich D. For-

<sup>1)</sup> N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IV, S. 257. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLII, p. 91. — <sup>3)</sup> Journ. de chim. méd. 1828, T. IV, p. 177. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 80. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. CXV, S. 157; Polyt. Centralbl. 1862, S. 761. — <sup>6)</sup> Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 445. — <sup>7)</sup> Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 722.



bes <sup>1)</sup> aus, obgleich ausser der Gestalt und anderen Eigenschaften die nahestehende Zusammensetzung die Uebereinstimmung ermöglichte. Später untersuchte F. Potyka <sup>2)</sup> ein Tyrit genanntes Mineral, glaubte aber ein neues Mineral gefunden zu haben, welches dem Fergusonit und Tyrit nahe steht, so dass die wahre Natur und specifische Geltung des Tyrit noch weiter festzustellen ist. Nach Descloizeaux <sup>3)</sup> zeigten rothbraune, wenig durchsichtige Blättchen des Tyrit keine merkliche Einwirkung auf das polarisirte Licht, und es ist wahrscheinlich der Tyrit ein etwas verändertes Fergusonit. Neuerdings fand auch F. v. Kobell <sup>4)</sup> im Tyrit Diansäure und bemerkte, dass unter den Bruchstücken des Tyrit solche vorkommen, die sich dem Fergusonit sehr ähnlich verhalten, während andere ein verschiedenes Verhalten zeigten. K.

Tyrolererde, syn. grüne Erde, oder veroneser Erde (s. Grünerde Bd. III, S. 709).

Tyrolergrün, syn. Berggrün (s. Bd. II, 1, S. 963).

Tyrolit, syn. Tirolit; auch der Lazulith wurde Tyrolit genannt. K.

Tyrosin <sup>5)</sup>. Ein amidartiger krystallisirbarer Körper von Liebig (1846) entdeckt, der ihn durch Zersetzung des Caseins mit schmelzendem Kali darstellte. Auf gleiche Weise erhielt ihn Bopp aus Albumin und aus Blutfaserstoff, der zugleich nachwies, dass er auch durch Fäulniss und durch Einwirkung von Säuren aus jenen Stoffen erzeugt werden könne. Später erhielt Warren de la Rue bei seiner Untersuchung der Cochenille einen Körper, der in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Tyrosin übereinstimmte. Hin-

<sup>1)</sup> Lond. and Edinb. philos. Mag. Vol. XIII, p. 91. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 590. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIX, p. 377. — <sup>4)</sup> Jahresber. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 110.

<sup>5)</sup> Literatur: J. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 127; Bd. LXII, S. 269. — Warren de la Rue, phil. Magaz. [3.] T. XXXI, p. 471; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 1; Mem. Chem. Soc. V. 3, p. 471. — Bopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 20. — Fr. Hinterberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 72. — A. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 70. — Piria, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 251. — Al. Müller, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 162. — Leyer u. Köllner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 332. — Wittstein, Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. Bd. III, S. 348, 485; Liebig u. Kopp, Jahresber. 1854. S. 656. — Frerichs u. Städeler, Müller's Arch. 1854. S. 382; Chem. Centralbl. 1854, S. 861; Liebig und Kopp's Jahresber. 1854. S. 675; Verhdl. d. naturf. Gesellsch. z. Zürich, Bd. IV, Juli 1855. Liebig u. Kopp's Jahresber. 1855, S. 729. — R. Hoffmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 123. — Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 13. — Scherer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 406. — C. Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 314; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 187. — Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 12; Ebend. Bd. CXVI, S. 57. — Erlenmeyer und Schöffner, Liebig u. Kopp's Jahresber. 1859. S. 596. — Neukomm, Reichert's und Dubois-Reymond's Arch. 1860, S. 1. — Neubauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 72. — Fröhde in Liebig u. Kopp's Jahresber. 1860. S. 579. — Schmeisser, Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. C, S. 14. — Kölliker u. H. Müller, Ber. von d. phys. Anat. zu Würzburg, Bd. VII, Hft. 3. — Schmetzer, Inauguraldissertation. Erlangen 1862. — Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. 1863.

terberger wies die Identität dieses Körpers mit dem aus Ochsenhorn dargestellten Tyrosin mit Bestimmtheit nach und bestätigte die von Warren de la Rue erlangten analytischen Resultate. Städeler unterwarf es einer genauen umfassenden Untersuchung und studirte namentlich seine Verbindungen und Zersetzungsproducte.

Die empirische Formel des Tyrosins ist  $C_{18}H_{11}NO_6$ , eine rationelle lässt sich vorläufig noch nicht aufstellen.

Das Tyrosin ist ein Zersetzungsproduct der Albuminate und der Albuminoide unter der Einwirkung der Säuren, der Alkalien und der Fäulniss. Al. Müller fand es unter den Fäulnissproducten der Hefe, Leyer und Köller erhielten es aus Globulin, Vogelfedern, Haaren, Igelstacheln, Städeler aus Muskelfaserstoff, Pflanzenfibrin, Fibroin und Schleim. Städeler hat ausserdem darauf aufmerksam gemacht, dass die mohnsamenähnlichen weissen Körper, die man nicht selten an schlecht aufbewahrten anatomischen Weingeistpräparaten beobachtet, ebenfalls aus Tyrosin bestehen, und dass Chevallier's und Lassaigne's sogenannte Cystinoidtuberkeln oder das Xanthocystin, welches sie in einer zwei Monate alten Leiche auffanden, damit übereinstimmen. Das Tyrosin findet sich übrigens auch bereits präformirt im Thierorganismus, wie dieses durch Frerichs und Städeler durch sehr umfassende Untersuchungen mit aller Bestimmtheit nachgewiesen wurde. Man fand das Tyrosin bisher: in der Milz und Bauchspeicheldrüse, bei Leberkrankheiten in der Leber dem Lebervenen- und Pfortaderblute, in der Galle Typhöser, im Harn sogar zuweilen krystallinische Sedimente bildend — in den Hautschuppen bei Pellagra (Schmetzer), in der Cochenille (hier wohl als Zersetzungsproduct) und bei niederen Thieren überhaupt ziemlich häufig namentlich bei den Arthropoden. Stets ist es in seinem Vorkommen von Leucin begleitet. Nach einer Angabe von Wittstein soll sich auch im amerikanischen Ratanhaextract Tyrosin vorfinden. Ruge fand in verschiedenen Sorten dieses Extracts einen dem Tyrosin ähnlichen Körper, der aber bei der Analyse mehr Kohlenstoff und Wasserstoff und weniger Stickstoff gab wie dieses, und auch in der Form und in einigen Reactionen davon abwich.

Zur Darstellung des Tyrosins kann man Albuminate oder Albuminoide mit Kalihydrat schmelzen oder mit wässriger concentrirter Schwefelsäure längere Zeit kochen. Die letztere Art der Darstellung ist aber jedenfalls vortheilhafter.

Aus Casein erhält man nach Liebig das Tyrosin, indem man gut ausgepressten von anhängender Butter möglichst befreiten Käsestoff mit seinem gleichen Gewichte Kalihydrat schmilzt, bis sich neben Ammoniak Wasserstoff aus der schmelzenden Masse entwickelt; man löst die Schmelze hierauf in heissem Wasser, übersättigt schwach mit Essigsäure und lässt die filtrirte Lösung erkalten, wo sich Nadeln von Tyrosin abscheiden, welche durch wiederholtes Auflösen in kohlensaures Kali haltendem Wasser und Fällen mit Essigsäure zu reinigen sind. Um das Tyrosin von beigemengtem Leucin zu befreien, wird es aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann mit kaltem Wasser gewaschen. So enthält es gewöhnlich noch etwas braunrothe Materie, daher man die Lösung in Salzsäure mit Thierkohle behandelt, mit einer der Salzsäure entsprechenden Menge essigsauren Kalis zersetzt und rasch filtrirt, wo das Filtrat sich mit verfilzten Nadeln füllt. Zwar bleibt in der Essigsäure etwas Tyrosin gelöst, doch wird dadurch das übrige

von Aschenbestandtheilen befreit, die dem aus neutralen Flüssigkeiten krystallisirenden Tyrosin hartnäckig anhängen. Die Nadeln werden mit kaltem Wasser gewaschen, dann nochmals umkrystallisirt.

Eine sehr zweckmässige Methode der Darstellung des Tyrosins ist die von Städeler empfohlene: In einem kupfernen Kessel wird verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 4 Thle. Wasser) mit Hornspähnen (der Hälfte vom Gewicht der angewandten Schwefelsäure) etwa 12 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit Kalkbrei bis zur alkalischen Reaction vermischt, colirt, und der Rückstand noch einmal mit heissem Wasser ausgezogen; die Flüssigkeit wird in der Siedhitze auf etwa  $\frac{2}{3}$  Vol. der angewandten verdünnten Schwefelsäure eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, nach 12 Stunden das abgeschiedene unreine Tyrosin gesammelt, und aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen noch mehr zugleich mit Leucin gewonnen, welche man durch kaltes Wasser trennt. Das unreine Tyrosin wird mit verdünnter Natronlauge erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron von Kalk befreit, dann mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt. Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Tyrosin wieder gesammelt, und nochmals durch Umkrystallisiren aus Ammoniakflüssigkeit gereinigt. Städeler gewann nach dieser Methode durchschnittlich 4 Proc. Tyrosin und 8 Proc. Leucin, während er aus Fibroin (Seide) und thierischem Schleim über 4 Proc. erhielt.

Nach Erlenmeyer und Schöffler liefern bei dreistündigem Kochen 1 Thl. der folgenden gekochten Substanzen mit 5 Thln. (bei Horn mit 10 Thln.) verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf  $1\frac{1}{2}$  Thle. Wasser): Nackenband 36 bis 45 Proc. Leucin und  $\frac{1}{4}$  Proc. Tyrosin; Blutfibrin 14 Proc. Leucin und 2 Proc. Tyrosin; Fleischfibrin 18 Proc. Leucin und 1 Proc. Tyrosin; Hühnereiweiss 10 Proc. Leucin und 1 Proc. Tyrosin; Horn 10 Proc. Leucin und 3,6 Proc. Tyrosin. Gorup-Besanez erhielt aus thierischer Wolle (Flanell) durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Tyrosin.

Dem Tyrosin auch wenn es wiederholt aus Ammoniak umkrystallisirt ist hängt hartnäckig eine kleine Menge einer schwefelhaltigen Substanz an. Um diese Verunreinigung zu entfernen, löst Städeler das schwefelhaltige Tyrosin in Wasser, setzt zu der nur noch wenig warmen Lösung etwas Bleiessig, beseitigt die entstandene Trübung durch Filtration, und entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff. Aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung schiesst das Tyrosin völlig rein an.

Aus Cochenille erhält man nach Warren de la Rue das Tyrosin, indem man Cochenilledecoct mit Bleizucker fällt, vom gefällten carminsäuren Bleioxyd abfiltrirt, Schwefelwasserstoffgas einleitet, filtrirt, und zum Syrup verdunstet, wo sich eine weisse kreideähnliche Substanz abscheidet: rohes Tyrosin. Dieses wird mit kaltem Wasser gewaschen und einige Male aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. 300 Thle. Cochenille liefern nach de la Rue 1 Thl. Tyrosin.

In ähnlicher Weise kann das Tyrosin aus Organen und thierischen Flüssigkeiten isolirt werden.

Aus wässerigen Lösungen schiesst das Tyrosin in langen zarten gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln von schönem Seidenglanze



an, die beim Trocknen sehr zusammenfallen sich verfilzen und unansehnlich werden. Aus ammoniakalischen Lösungen krystallisirt stellt es haltbare Büschel von grösseren seideglänzenden Nadeln dar; übersättigt man endlich verdünnte Salzsäure in der Wärme mit Tyrosin, so erhält man eine aus ziemlich dicken Prismen bestehende Krystallisation: oblonge Prismen mit auf die schmalen Seiten aufgelegtem horizontalen Doma. Bei nadelförmigen Tyrosinkrystallen tritt die rechtwinklige Fläche häufig auch als Endfläche auf.

Das Tyrosin löst sich in 150 Thln. siedendem in 1900 Thln. kaltem Wasser (von etwa 16° C.), in etwa 13500 Thln. kaltem 90procentigem nicht viel mehr in siedendem Weingeist, und nicht in Aether. Sind dem Tyrosin amorphe extractartige Materien beigemengt, so nimmt seine Löslichkeit in Weingeist erheblich zu. Neutrales essigsaureres Blei fällt Tyrosinlösungen nicht, eben so wenig Bleiessig. Bleiessig und Ammoniak erzeugen einen Niederschlag, der Tyrosin an Blei gebunden enthält. Auf Zusatz von essigsauerm Quecksilberoxyd bleibt die Tyrosinlösung unverändert; hat man zuvor Bleiessig zugesetzt, so wird das Tyrosin fast vollständig als Quecksilberverbindung ausgefällt und kann daraus mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Wird eine wässrige Lösung des Tyrosins mit salpetersauerm Quecksilberoxyd vermischt, so bleibt sie klar, setzt man dann etwas Natron hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag, der aus Tyrosin Quecksilberoxyd und Salpetersäure besteht. Eine nicht zu verdünnte Tyrosinlösung färbt sich beim Kochen mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung roth und setzt einen braunrothen Niederschlag ab. Bei starker Verdünnung wird die Lösung schwach rosenroth und der entstehende Niederschlag ist dann gelb oder fleischfarben (R. Hoffmann. Städeler). Etwas Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt liefert nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt eine Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird (Piria. Städeler, sehr empfindliche Reaction auf Tyrosin). Beim Erhitzen zersetzt sich das Tyrosin, riecht nach verbranntem Horn und liefert unter anderen Producten viel Phenylalkohol. Von Chlor und Brom wird es bei längerer Einwirkung in Chloranil und Bromanil verwandelt, bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt Brom daraus Dibromtyrosin (s. S. 1055). Wird in die salzsaure Lösung des Tyrosins chlorsaures Kali eingetragen, so tritt eine weinrothe Färbung ein, es scheiden sich Oeltropfen ab, und bei der Destillation geht gechlortes Aceton über. Die rückständige Harzmasse wird durch weitere Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chloranil verwandelt.

Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure findet völlige Zersetzung statt; es entwickelt sich langsam Kohlensäure und die braune mit kohlensaurem Baryt von Schwefelsäure befreite Flüssigkeit lässt auf Zusatz von absolutem Alkohol einen dunklen Niederschlag fallen, während das Filtrat beim Verdunsten kleine Krystalle in geringer Menge liefert.

Eine alkalische Tyrosinverbindung zersetzt übermangansaures Kali schon in der Kälte unter Bildung von Oxalsäure und einer braunen Substanz (Neubauer). Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt liefert das Tyrosin Bittermandelöl, Blausäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure (Fröhde).

setzt und liefert Nitrosubstitutionsproducte (s. S. 1055).

Das Tyrosin ist in Säuren und Alkalien löslich und geht mit ihnen Verbindungen ein; im Allgemeinen hat es die Eigenschaften einer schwachen Säure und vermag in der Siedhitze die Kohlensäure aus den Carbonaten der alkalischen Erden auszutreiben; es stehen dadurch theils amorphe theils krystallinische Verbindungen sämmtlich stark alkalisch reagiren. Auch mit Säuren verbindet sich das Tyrosin, wie es scheint in zwei Verhältnissen, es hat aber die Eigenschaft die Säuren zu neutralisiren.

Mit Ammoniumoxyd scheint keine Verbindung in festen Aequivalentverhältnissen zu existiren, das Tyrosin löst sich reichlich in Ammoniak, krystallisirt aber aus der Lösung unverändert wieder aus. Mit den fixen Basen dagegen erhält man leicht Verbindungen.

Tyrosin-Baryt,  $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_4 + 4\text{aq.}$ , durch Eintragen von Tyrosin in bei gelinder Wärme gesättigtes Barytwasser. Prismatische in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle, reichlicher in kaltem als in heissem. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und wird durch Weingeist gefällt.

Auch die Verbindung  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_5$  scheint zu existiren.

Tyrosin-Kalk,  $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_4$ , in analoger Weise wie die Barytverbindung dargestellt, lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Beim Kochen einer Tyrosinlösung mit kohlensaurem Kalk scheint eine Menge der Verbindungen  $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_4$  und  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_5$  zu bilden.

Tyrosin-Natron,  $2\text{NaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_4$ , erhält man durch Eintragen von reinem Tyrosin in verdünnte Natronlauge bis zur Sättigung. Die Lösung reagirt stark alkalisch und wird durch Weingeist nicht gefällt.

Tyrosin-Silber. Auch mit Silber verbindet sich das Tyrosin in zwei Verhältnissen. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber unter beständigem Umrühren tropfenweise eine gesättigte ammoniakalische Tyrosinlösung in der Menge, dass die Lösung nicht ammoniakalisch riecht, so erhält man einen schweren weissen Niederschlag, welcher die Verbindung  $2\text{AgO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_4 + \text{aq.}$  darstellt. Hat sich während der Fällung eine gewisse Menge von Silberammoniak gebildet, so entsteht keine weitere Fällung mehr. Neutralisirt man aber annähernd mit Salpetersäure, nachdem von ammoniakalischer Tyrosinlösung eine hinreichende Menge zugesetzt ist, so erhält man die Verbindung  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_5 + \text{aq.}$  als schweres Krystallpulver ab. Beide Verbindungen sind wenig löslich in Wasser, aber geröthetes Lackmuspapier. Sie werden mit Leichtigkeit von Salpetersäure und Ammoniak gelöst. Beim Kochen mit Wasser werden beide Verbindungen zersetzt.

Chlorwasserstoffsäures Tyrosin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_6 \cdot \text{HCl}$ , durch Tyrosin löst sich leicht in Salzsäure und auf Zusatz überschüssiger concentrirter Salzsäure scheidet sich die Verbindung in nadelförmigen Krystallen ab. Wasser und Weingeist zerlegen sie sogleich in Salzsäure und Tyrosin, absoluter Alkohol löst sie ohne Zersetzung, die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, in Aether ist die Verbindung unlöslich.

Salpetersaures Tyrosin. Mit Wasser zum Brei angerührt

Tyrosin färbt sich nicht wenn Salpetersäure nicht im Ueberschuss zugefügt wird, die vom ungelösten Tyrosin abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim freiwilligen Verdunsten strahlig verwachsene feine Nadeln, wahrscheinlich die Verbindung  $C_{18}H_{11}NO_6, NO_5 \cdot H_2O$  ab.

Schwefelsaures Tyrosin,  $C_{18}H_{11}NO_6, S_2O_6, 2H_2O$ ; überschüssiges Tyrosin wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Lange feine Nadeln die durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden, bei  $115^\circ C.$  keinen Gewichtsverlust erleiden und sich leicht in Wasser lösen; die wässrige Lösung scheidet sehr bald Tyrosin ab.

Verbindungen des Tyrosins mit organischen Säuren hervorzubringen, gelang bisher nicht.

### Abkömmlinge von Tyrosin.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure oder von Brom auf Tyrosin entstehen Substitutionsproducte, die von Strecker, Städeler und Gorup-Besanez untersucht sind.

Dibromtyrosin:  $C_{18}H_9Br_2NO_6 + 4aq.$  (Gorup-Besanez). Bei der Einwirkung von Bromdämpfen im Ueberschuss auf Tyrosin bildet sich bromwasserstoffsäures Dibromtyrosin, welches sich beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoffsäure und Dibromtyrosin spaltet. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Dibromtyrosin in feinen weissen Nadeln, aus verdünnteren nach einiger Zeit in grossen fächerförmig gestellten rhombischen Tafeln oder dicken säulenförmigen Krystallendes 1 und laxigen Systems aus. Die Krystalle anfänglich vollkommen durchsichtig werden an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers allmählig undurchsichtig und milchweiss. Das Dibromtyrosin ist löslich in Wasser leichter in heissem wie in kaltem, schwerlöslich in Weingeist, unlöslich in Aether; es schmeckt schwach bitter, reagirt sauer und verliert bei  $100^\circ C.$  sein Krystallwasser vollständig. Bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt, wobei sich ein Geruch nach Phenylverbindungen entwickelt. In Alkalien löst es sich unter Zersetzung und Bildung von Brommetall auf, mit Salpetersäure übergossen färbt es sich sofort röthlich, es entwickelt sich Brom und es scheiden sich allmählig beim Verdunsten der Lösungen Krystalle von Dinitrotyrosin aus. Das Dibromtyrosin geht mit Säuren und mit Metallen Verbindungen ein, deren Darstellung jener der Tyrosinverbindungen analog ist. Die Silberverbindung  $2AgO \cdot C_{18}H_7Br_2NO_4$  stellt einen weissen am Lichte sich bräunlich färbenden krystallinischen Niederschlag dar, der beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Wird er mit Salpetersäure erwärmt, so scheidet sich alsbald alles Brom als Bromsilber aus. —

Bromwasserstoffsäures Dibromtyrosin:  $C_{18}H_9Br_2NO_6 \cdot HBr$ , kleine sternförmig gruppirte perlmutterglänzende Nadeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Chlorwasserstoffsäures Dibromtyrosin,  $C_{18}H_9Br_2NO_6, HCl + 3aq.$ , verliert beim Erhitzen auf  $100^\circ C.$  sein Krystallwasser, im Uebrigen der bromwasserstoffsäuren Verbindung ähnlich. — Schwefelsaures Dibromtyrosin,  $2(C_{18}H_9Br_2NO_6), S_2O_6, 2H_2O$ , verfilzte in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln.

Nitrotyrosin,  $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$ ; man erhält diese Verbindung, wenn man Tyrosin mit der vierfachen Menge Wassers übergiesst und eine dem Wasser gleiche Menge Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht allmählig



hinzufügt; die farblose Lösung erwärmt sich bald von selbst, färbt sich roth und hat nach zwölfstündigem Stehen an einem warmen Orte eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Tyrosin abgeschieden; das Salz wird nach dem Abpressen zwischen Papier in Wasser gelöst und so viel Ammoniak zugesetzt als ohne Röthung geschehen kann, worauf sich bald Nitrotyrosin absetzt; auch essigsaures Ammoniak scheidet es aus der Lösung seiner Salze. Zarte gelbe warzig vereinigte Nadeln oder schöne wawellitähnliche Krystalldrusen, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist und Aether, schmeckt schwach bitter, röthet Lackmus und zersetzt sich über  $100^{\circ}\text{C}$ . erhitzt unter schwacher Verpuffung. Das Nitrotyrosin löst sich in Ammoniak fixen Alkalien und verdünnten Mineralsäuren aber nicht in Essigsäure.— Es verbindet sich mit Säuren und Metalloxyden wie das Tyrosin. Nitrotyrosin-Baryt,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9(\text{NO}_4)\text{NO}_5$ , blutrothe amorphe Masse.— Nitrotyrosin-Silber: orangegelber Niederschlag, sich bald in ein tiefrothes körniges Pulver verwandelnd, etwas löslich in Wasser, die Formel dieser Verbindung ist:  $2\text{AgO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8(\text{NO}_4)\text{NO}_4 + 2\text{aq}$ . auch eine Verbindung von der Formel:  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9(\text{NO}_4)\text{NO}_5$  scheint zu existiren.— Chlorwasserstoffsäures Nitrotyrosin:  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}(\text{NO}_4)\text{NO}_6 \cdot \text{HCl} + \text{aq}$ ., in Wasser und Weingeist leicht lösliche citronengelbe zu Büscheln verwachsene Nadeln.— Salpetersaures Nitrotyrosin:  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}(\text{NO}_4)\text{NO}_6 \cdot \text{NO}_5, \text{HO}$ , citronengelbe Nadeln nicht in Aether, leicht in Weingeist und in 5 Thln. Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Abscheidung von Nitrotyrosin.— Schwefelsaures Nitrotyrosin,  $2(\text{C}_{18}\text{H}_{10}(\text{NO}_4)\text{NO}_6) \cdot \text{S}_2\text{O}_6, 2\text{HO}$ , gelbe Nadeln oder Körner. Die Darstellung aller dieser Verbindungen ist jener der Tyrosinverbindungen analog.

Dinitrotyrosin:  $\text{C}_{18}\text{H}_9(\text{NO}_4)_2\text{NO}_6$ . Salpetersaures Nitrotyrosin wird mit einer Mischung gleicher Theile Wasser und Salpetersäure von 1,3 specif. Gew. in gelinder Wärme verdunstet, der citronengelbe Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem umkrystallisirt: goldgelbe glänzende Blättchen, es löst sich sehr wenig in kaltem auch schwierig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether, schmeckt säuerlich, färbt intensiv gelb, schmilzt über  $115^{\circ}\text{C}$ . und zersetzt sich mit schwacher Verpuffung. Mit Metallen vereinigt es sich theils zu gelb theils roth gefärbten Salzen, die beim Erhitzen mit Heftigkeit verpuffen. Die Ammoniumverbindung krystallisirt aus der mit Weingeist und Aether vermischten wässerigen Lösung in prachtvollen sternförmig gruppirten tiefchromrothen Nadeln mit violettem Reflex, die Kalkverbindung:  $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_7(\text{NO}_4)_2\text{NO}_4 + 6\text{aq}$ ., fällt in goldgelben sechseitigen Tafeln auf Zusatz von Ammoniak zu einer mit Chlorcalcium vermischten Lösung des Dinitrotyrosins heraus, löst sich nicht in Weingeist und Aether, wenig in Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure; die Barytverbindung:  $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_7(\text{NO}_4)_2\text{NO}_4 + 4\text{aq}$ . krystallisirt in rubinrothen ziemlich dicken Prismen, leichter löslich wie die Kalkverbindung; die Magnesiaverbindung in sternförmigen Büscheln von sehr zarten lebhaft mennigrothen Nadeln; die Bleiverbindung scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von Dinitrotyrosin und essigsaurem Blei in orangefarbenen Flocken ab, die in der Flüssigkeit allmählig krystallinisch werden und sich in grosse aus chromrothen sechseitigen Tafeln bestehende Sterne verwandeln. Die Silberverbindung wird von Ammoniak aus den ge-

mischten Lösungen des Dinitrotyrosins und salpetersauren Silbers gefällt: rothe Flocken die bald krystallinisch werden.

**Erythrosin.** Mit diesem Namen bezeichnet Städel den rothen Farbstoff, welcher beim Auflösen des Tyrosins in überschüssiger Salpetersäure, oder beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des salpetersauren Tyrosins an der Luft, und wahrscheinlich auch bei der Einwirkung des Ozons auf Tyrosin (Gorup-Besanez) gebildet wird. Rothbrauner in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, leicht löslich in schwefelsäurehaltigem Weingeist, aus dieser Lösung durch Ammoniak theilweise fällbar; die Lösung behält dann eine im durchfallenden Lichte grüne, im auffallenden Lichte undurchsichtig rothe Farbe; das Erythrosin löst sich in fixen Alkalien mit braunrother oder violetter Farbe, auch in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe. Städel hält es nicht für unwahrscheinlich, dass dieser Körper mit Hämatoidin identisch ist. G.-B.

**Tyrosin-Schwefelsäure.** Nach den Untersuchungen von Städel entstehen bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Tyrosin verschiedene Säuren, die das Radical  $S_2O_4$  enthalten. Bei einstündigem Erhitzen des Tyrosins mit dem vier- bis fünffachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine einbasische Säure von der Formel:  $C_{18}H_{11}NO_6 \cdot S_2O_6 + 4 \text{ aq.}$ , die durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisation mit kohlensaurem Baryt und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelsäure theils als wasserfreie krystallinische Säure mit dem schwefelsauren Baryt zu Boden fällt, theils als wasserhaltige pulverförmige Säure beim Abdampfen der Mutterlauge sich abscheidet.

Die krystallinische Tyrosin-Schwefelsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser nur langsam löslich, und setzt sich aus dieser Lösung allmählig auch beim Vermischen mit Salz- oder Salpetersäure in Prismen oder Tafeln wieder ab; in Weingeist ist sie selbst in der Siedhitze nur wenig löslich.

Die stärkmehlartige pulverige Tyrosin-Schwefelsäure besitzt einen Wassergehalt, der von 0,8 bis 12 Proc. schwankt, sie ist in Wasser und Weingeist weit löslicher als die krystallinische Säure. Ein Wassergehalt von 12 Proc. würde der Formel entsprechen, die oben für die Tyrosinschwefelsäure gegeben wurde.

Die Tyrosin-Schwefelsäure reagirt stark sauer, schmeckt säuerlich wie Weinstein, hinterher etwas bitter, bläht sich beim Erhitzen auf und entwickelt beim starken Glühen einen an salicylige Säure erinnernden Geruch. Ihre Salze sind amorph und grösstentheils in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen werden, wie auch die der freien Säure, durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt und geben mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag. — Das Barytsalz:  $BaO \cdot C_{18}H_{10}NO_5 \cdot S_2O_6 + 4 \text{ aq.}$  ist eine amorphe gummiartige Masse, die salzig und bitter schmeckt und alkalisch reagirt. Ganz ähnlich verhält sich das Kalksalz:  $CaO \cdot C_{18}H_{20}NO_5 \cdot S_2O_6 + 5 \text{ aq.}$  — Das Ammoniumsalz:  $NH_4O \cdot C_{18}H_{10}NO_5 \cdot S_2O_6 + 2 \text{ aq.}$  bildet eine weisse amorphe Masse, schmeckt fade, salzig und bitter und verliert beim Erwärmen Ammoniak.

Wird zur Darstellung der Tyrosin-Schwefelsäure das Tyrosin mit der Schwefelsäure anhaltend über der Lampe erhitzt, so erhält man

ein Barytsalz, welches zwar dem obigen gleich zusammengesetzt ist, aber neutral reagirt und süß schmeckt.

Verdoppelt oder verdreifacht man die Menge der Schwefelsäure im Verhältniss zum Tyrosin, so entstehen zweibasische Säuren, die sich aber gegen Eisenchlorid wie die einbasischen verhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser und der Neutralisation mit kohlensaurem Baryt krystallisirt nach dem Verdunsten des Filtrats ein Barytsalz von der Formel:  $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_9\text{NO}_4, \text{S}_2\text{O}_6 + 6\text{aq.}$  in kleinen farblosen alkalisch reagirenden Warzen, die geschmacklos, schwer in kaltem und reichlich in siedendem Wasser löslich sind; aus der Mutterlauge scheidet sich bei weiterem freiwilligen Verdunsten ein zweites Salz in dünnen amorphen Krusten ab.

Nach Städeler sind dies jedoch nicht die einzigen Producte, welche man durch Erhitzen von Tyrosin mit Schwefelsäure erhält, allein die ausser den genannten entstehenden, welche jedenfalls Producte tiefer eingreifender Zersetzungen sind, übrigens aber alle die Reaction mit Eisenchlorid geben, bedürfen noch einer näheren Untersuchung.

Obgleich es vorläufig noch nicht möglich ist, eine bestimmte Ansicht über die Constitution des Tyrosins auszusprechen, so lässt sich doch die nahe Beziehung dieses Körpers zur Phenyl- und Salicylreihe nicht verkennen.

G.-B.

Tzinacancuittaquahuitt, syn. Sonaragummi (s. S. 62).



# Alphabetisches Register.

## S.

	Seite		Seite
Soda . . . . .	1	Sonntagssalz . . . . .	62
Sulfatfabrikation . . . . .	8	Sonoragummi . . . . .	—
Theorie der Sodabildung . . . . .	16	Soolen, Soolquellen, Salzsoolen . . . . .	—
Rohe Soda . . . . .	18	Sooranjee . . . . .	—
Sodalaugerei . . . . .	22	Sorbamid ( s. bei Sorbinsäure von	
Sodasalz . . . . .	26	Sorbanilid) Hofmann, S. 65.	
Neuere Vorschläge zur Soda-		Sorbin, Sorbit . . . . .	—
fabrikation . . . . .	31	Pyrosorbinsäure:	
Soda, künstliche, s. S. 5.		Sorbinsäure von Pelouze . . . . .	64
Soda, mineralische . . . . .	44	Sorbinsäure von Hofmann . . . . .	—
Soda, natürliche, s. S. 1.		Sorbinsaures Aethyloxyd . . . . .	65
Sodagyps . . . . .	45	Sorbinsaures Ammoniumoxyd . . . . .	—
Sodalith, dodekaëdrischer Amphigen-		Sorbinsaurer Baryt . . . . .	—
spath, Cancrinit . . . . .	—	Sorbinsaurer Kalk . . . . .	—
Sodaseife, Natronseife, s. unter Seife.		Sorbinsaures Silberoxyd . . . . .	66
Sodawasser . . . . .	—	Sorbinsäure von Pelouze, Pyrosor-	
Sodium s. Natrium.		binsäure s. unter Sorbin S. 64.	
Soggen, Soogen . . . . .	—	Sorbit . . . . .	—
Soimonit s. Corund.		Sorbitartrinsäure s. unter Sorbin.	
Solanidin s. unter Solanin S. 48. u. 50.		Sorbus aucuparia, Vogelbeerbaum . . . . .	—
Solanin . . . . .	46	Sorbyl . . . . .	67
Bernsteinsaures Solanin . . . . .	49	Sorbychlorid s. Sorbinsäure.	
Chromsaures Solanin . . . . .	—	Sordawalit . . . . .	—
Oxalsaures Solanin . . . . .	50	Sorghum saccharatum . . . . .	68
Mellithsaures Solanin . . . . .	—	Spack s. Steinsalz.	
Schwefelsaures Solanin . . . . .	—	Spadait . . . . .	72
Solanidin . . . . .	—	Spänkada, Spänkadaharz . . . . .	—
Solanin von Spatzier . . . . .	51	Spagirische Kunst . . . . .	73
Solanoleinsäure, Solanostearinsäure . . . . .	—	Spaltungsflächen, Spaltungsrichtung s.	
Solanum . . . . .	52	Blätterdurchgang.	
Solanum dulcamara . . . . .	58	Spangrün s. Grünspan, grüner . . . . .	74
Solanum Lycopersicon L. . . . .	—	Spaniolitmin . . . . .	—
Solaröl . . . . .	59	Spanisch Gelb . . . . .	—
Solfataren . . . . .	—	Spanische Fliegen s. Canthariden.	
Solfatarit . . . . .	—	Spanische Kreide . . . . .	—
Sommervillit . . . . .	—	Spanisches Weiss . . . . .	—
Sommit . . . . .	—	Spannung der Dämpfe s. unter Dampf.	
Sonchus . . . . .	—	Sparadrap . . . . .	—
Sonnenblumen . . . . .	60	Sparagmit . . . . .	—
Sonnenblumenmark s. d. vorigen Art.		Spargel . . . . .	—
S. 60.		Spargelsamen . . . . .	—
Sonnenblumenöl, Sonnenblumensa-		Spargelstein s. Apatit.	
menöl . . . . .	62	Spargelstoff s. Asparagin.	
Sonnenstein s. Oligoklas Bd. V,		Sparkalk . . . . .	—
S. 674.		Spartait . . . . .	75

	Seite		Seite
Sparteïn . . . . .	75	Spiegelbelegen <b>s.</b> unter Glas Bd. III, S. 565, und unter Silber Bd. VII, S. 901.	
Chlorwasserstoff-Sparteïn . . . . .	76	Spiegelblende <b>s.</b> Zinkblende.	
Chlorwasserstoff-Sparteïn-Platinchlorid . . . . .	—	Spiegeleisen . . . . .	93
Chlorwasserstoff - Sparteïn-Goldchlorid . . . . .	—	Spiegelerz, Spiegeleisen, syn. Eisenglanz.	
Chlorwasserstoff - Sparteïn-Quecksilberchlorid . . . . .	—	Spiegelglanz, syn. Tellurwismuth.	
Salpetersaures Sparteïn . . . . .	—	Spiegelglas <b>s.</b> unter Glas Bd. III, S. 560.	
Trinitrophenylsaures Sparteïn . . . . .	—	Spiegelmetall . . . . .	—
Spartiïn <b>s.</b> unter Spartium bei Sp. monospermum.		Spiegelwismuthglanz, syn. Tellurwismuth.	
Spartium . . . . .	77	Spiersäure, syn. für Aepfelsäure.	
Spathe . . . . .	—	Spießglanz . . . . .	94
Spatheisenstein <b>s.</b> Eisenspath.		Spießglanz, arsenikalischer, syn. Allemontit.	
Spathsäure, syn. mit Flussspathsäure, <b>s.</b> Fluorwasserstoff.		Spießglanzbleierz, syn. Bournonit.	
Species . . . . .	78	Spießglanzblende, syn. Rothspießglanzerz.	
Specifisches Gewicht . . . . .	—	Spießglanzblüthe, syn. Rothspießglanzerz.	
Specifisches Volumen . . . . .	—	Spießglanzfahlerz <b>s.</b> Fahlerz.	
Specifische Wärme . . . . .	—	Spießglanzseife <b>s.</b> unter Seife, medicinische.	
Speckgeschwulst . . . . .	—	Spießglanzverbindungen <b>s.</b> Antimonverbindungen.	
Speckstein . . . . .	79	Spießglanzweiss, syn. Weissspießglanzerz.	
Speckstein, chinesischer, syn. Agalmatolith.		Spießglas oder Spießglanzglas <b>s.</b> Antimonglas.	
Spectrum der Lichtstrahlen . . . . .	—	Spigelia . . . . .	—
Speerkies <b>s.</b> Strahlkies.		Spilanthus oleracea . . . . .	—
Speichel . . . . .	81	Spilit . . . . .	95
Speichelsteine . . . . .	88	Spinacia oleracea, Spinat . . . . .	—
Speichelstoff, <b>s.</b> Ptyalin, Bd. VI, S. 686 u. Speichel S. 82.		Spindelbaum . . . . .	—
Speise, Speis . . . . .	90	Spindelbaumsamenöl . . . . .	—
Speise, syn. Magneteisenkies oder Magnetkies.		Spinell, Rubinspinell, rother Spinell, dodekaëdrischer Korund . . . . .	96
Speise . . . . .	—	Spinell, schwarzer, <b>s.</b> Spinell.	
Speiskobalt, syn. Smaltit.		Spinellan . . . . .	97
Speiskobalt, fasriger, Strahlkobaltkies	—	Spinellin <b>s.</b> Titanit.	
Speiskobalt, gelber . . . . .	—	Spinnenfäden, Spinnengewebe . . . . .	98
Speiskobalt, grauer, syn. Eisenkobaltkies.		Spinnenkoth . . . . .	99
Spergelheu, Spergelkraut . . . . .	91	Spinther <b>s.</b> Titanit.	
Sperma <b>s.</b> Samenflüssigkeit.		Spiraea ulmaria . . . . .	—
Spermaceti <b>s.</b> Wallrath und Cetyloxydhydrat.		Spiräain <b>s.</b> Spiräin.	
Spermatin . . . . .	—	Spiräaöl, Spiräasäure, syn. Salicylige Säure ( <b>s.</b> Bd. VII, S. 72).	
Spessartin, Manganthongranat, Mangangranat, Mangankiesel, Brausteinkiesel, granatförmiges Brausteinerz . . . . .	—	Spiräin, Spiräain, Spirein, Spiräasäure.	100
Sphaeria deusta . . . . .	—	Spirein <b>s.</b> Spiräin.	
Sphaerococcus crispus <b>s.</b> Carragheen		Spirhuminsäure . . . . .	101
Sphäroidalzustand <b>s.</b> unter Leidenfrost's Versuch Bd. IV, S. 818.		Spirige Säure, syn. Salicylige Säure.	
Sphärolith, syn. Sphärolith.		Spirimid, syn. Salhydramid, ( <b>s.</b> Bd. VII, S. 65).	
Sphärosiderit . . . . .	92	Spirin . . . . .	—
Sphärostilbit . . . . .	—	Spiritus, Geist . . . . .	102
Sphärolith, Sphärolith, Nierenstein . . . . .	—	Spiritus abstractus . . . . .	—
Sphagnum . . . . .	—	Spiritus aceti dulcificatus <b>s.</b> dulcis	} seu Liquor acidus, vegetabilis <b>s.</b> unter Essigäther.
Sphalerit, syn. Zinkblende.		Spiritus acetico-aethe-	
Sphen, syn. Titanit.		reus	
Sphenomit . . . . .	93	Spiritus aeruginis . . . . .	—
Sphragid, syn. Siegelerde.		Spiritus aromaticus <b>s.</b> Spiritus abstractus.	
Spiauter . . . . .	—		
Spiköl . . . . .	—		



	Seite		Seite
Spiritus cerae, Wachsgeist . . . . .	102	Spitzbeutel . . . . .	151
Spiritus cornu cervi, Hirschhornspiri- tus . . . . .	—	Spleissherd und Spleissofen, Kupfer- spleissofen . . . . .	152
Spiritus fumans Libavii s. wasserfreies Zinnchlorid (s. d. Art.). . . . .	—	Splinkohle . . . . .	—
Spiritus Mindereri . . . . .	—	Spodumen, Triphan, prismatischer Triphan-Spath . . . . .	—
Spiritus muriatico-aethereus s. Spiri- tus salis dulcis, s. Salzgeist, ver- süsster, Bd. VII, S. 215.	—	Spongia, s. Schwamm, Badeschwamm, Bd. VII, S. 383.	—
Spiritus muriaticus, Salzgeist, syn. Salzsäure, s. Chlorwasserstoff.	—	Spongion . . . . .	153
Spiritus nitri acidus, syn. Acidum ni- tricum, s. Salpetersäure.	—	Spratzen . . . . .	—
Spiritus nitri aethereus, s. dulcis, s. Salpetergeist Bd. VII, S. 125.	—	Sprengen s. Glassprengen Bd. III, S. 597.	—
Spiritus rector . . . . .	—	Spreng Eisen . . . . .	154
Spiritus salis ammoniacus, Salmiak- geist, s. Ammoniakflüssigkeit.	—	Sprengkohlen . . . . .	—
Spiritus salis dulcis s. Spiritus muria- tico-aethereus.	—	Spreustein, Bergmannit . . . . .	—
Spiritus salis fumans oder Spiritus salis fumans Glauberi, syn. rau- chende Salzsäure.	—	Springgurke oder Eselsgurke . . . . .	155
Spiritus sulphurico-aethereus, syn. Weingeisthaltender Aether, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 205).	—	Springkörneröl . . . . .	—
Spiritus sulphuris per campanam . . . . .	103	Sprit . . . . .	—
Spiritus sulphuris s. Sp. sulphuratus, volatile Beguini . . . . .	—	Spritzflasche . . . . .	—
Spiritus sylvestris, Gas sylvestre . . . . .	—	Sprödglanzerz, Sprödglasserz, syn. Po- lybasit u. Stephanit.	—
Spiritus tartari; Liquor pyro-tartari- cus . . . . .	—	Sprotten . . . . .	157
Spiritus veneris s. Spiritus aeruginis.	—	Sprudelstein s. unter Arragonit, 2. Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 203.	—
Spiritus vini . . . . .	—	Spuren, Spurschmelzen, Concentra- tionsschmelzen . . . . .	158
Spiritus vitrioli . . . . .	104	Squalus maximus . . . . .	—
Spiritus vitrioli coagulabilis . . . . .	—	Stabeisen, weiches Eisen, s. unter Eisen.	—
Spiritusfabrikation, Branntweinbren- nen . . . . .	—	Stachelbeeren . . . . .	—
I. Darstellung der gegohrenen Flüs- sigkeit, der weingahren Meische:	—	Stachelschweinstein . . . . .	159
1. Aus Zucker und zuckerhaltigen Substanzen . . . . .	112	Stängelkalk . . . . .	—
2. Aus stärke-mehlhaltigen Sub- stanzen . . . . .	122	Stängelkobalt . . . . .	—
II. Destillation der weingahren Meische . . . . .	138	Stärke s. Stärkmehl.	—
Ertrag an Alkohol aus den ver- schiedenen Materialien . . . . .	148	Stärkegummi s. Dextrin.	—
Spirituslampen s. Bd. IV, S. 765.	—	Stärkeschwefelsäure s. Stärkmehl- schwefelsäure.	—
Spirogyra quinina . . . . .	150	Stärkesyrup, Stärkezucker s. unter Traubenzucker.	—
Spirol . . . . .	—	Stärkmehl, Stärke, Amidon, Amylum. 160	—
Spirolschwefelsäure, syn. Phenyl oxyd- schwefelsäure (s. Bd. VI, S. 186).	—	Verwandlungen und Zerset- zungen des Stärkmehls . . . . .	167
Spiroyl . . . . .	151	Darstellung und technische Ge- winnung des Stärkmehls . . . . .	171
Spiroylamid, Spiroylamidsäure, syn. Salicylaminsäure (s. Bd. VII, S. 68).	—	Quantitative Bestimmung des Stärkmehls . . . . .	176
Spiroylige Säure, Spiroylsäure, Spi- roylwasserstoff, s. Salicylige Säure, Salicylsäure und Salicylwasserstoff.	—	Verfälschungen . . . . .	177
Spiroylimid, Spiroylimidamid, syn. Salicylimid, s. Salhydramid Bd. VII, S. 65.	—	Stärkmehlschwefelsäure, Acide sulfami- donique . . . . .	178
Spiryl, Spiryilige Säure und Spiry- lsäure . . . . .	—	Stahl s. unter Eisen.	—
		Stahl, pseudovulcanischer . . . . .	180
		Stahl's Eisentinctur . . . . .	181
		Stahlantimonglanz, syn. Jamesonit.	—
		Stahlkobalt . . . . .	—
		Stahlkugeln, Eisenkugeln, Eisenwein- stein, Weinsaures Eisenoxyd- (oxy- dul-) Kali . . . . .	186
		Stahlstein . . . . .	—
		Stahlwasser, Eisenwasser . . . . .	—
		Stahlweinstein s. Stahlkugeln.	—
		Stalagmiten und Stalaktiten . . . . .	—
		Stambaster oder Bastre . . . . .	—
		Stangenkohle . . . . .	—
		Stangenschörl s. Turmalin.	—



	Seite		Seite
Stangenschörl, weisser, s. Topas.		Stearinsäure, Talgsäure, Bassinsäure,	
Stangenschwefel, Schwefelstangen, s.		Stearophan- oder Anamirtinsäure	213
unter Schwefel.		Stearinsäure - Anhydrid, Wasserfreie	
Stangenspath s. Baryt.		Stearinsäure, Stearin-Stearat . . .	219
Stangenstein s. Topas.		Stearin-Benzoesäure-Anhydrid,	
Stannäthyl, Stannmethyle etc., s. unter		Wasserfreie Benzoyl-Stearin-	
Zinnradicale, organische.		säure, Stearinsäure Benzoë-	
Stannin, Zinnkies, hexaëdrischer Dy-		säure . . . . .	—
stomglanz, Schwefelzinn . . . . .	187	Stearinsäure Salze, Talgsäure Salze,	
Stanniol, Zinnfolie, s. unter Zinn.		Bassiansäure oder stearophansäure	
Stannit . . . . .	—	Salze . . . . .	—
Stannum . . . . .	188	Stearinsäures Aethyloxyd . . .	220
Stanzait, syn. Andalusit.		Stearinsäures Amyloxyd . . .	221
Starre Körper s. unter Aggregatform		Stearinsäures Ammoniumoxyd:	
2. Aufl. Bd. I, S. 380.		1) Neutrales Salz . . . . .	—
Stapelia . . . . .	—	2) Saures Salz . . . . .	222
Staphisagriasäure . . . . .	—	Stearinsaurer Baryt . . . . .	—
Staphisagrin . . . . .	—	Stearinsäures Bleioxyd:	
Staphisaïn, syn. Staphisagrin.		1) Neutrales Salz . . . . .	—
Stassfurtit . . . . .	—	2) Saures Salz . . . . .	—
Statice . . . . .	189	3) Basisches Salz . . . . .	—
Stative . . . . .	—	Stearinsäures Kali:	
Status nascens . . . . .	193	1) Neutrales Salz . . . . .	223
Staurolith, prismatoidischer Granat,		2) Zweifach-saures Salz . . .	—
Granatit, Staurotid, Basler Tauf-		Stearinsaurer Kalk . . . . .	224
stein, Croisette . . . . .	194	Stearinsäures Kupferoxyd . . .	—
Stauroskop . . . . .	195	Stearinsäure Magnesia . . . . .	—
Staurotid, syn. Staurolith.		Stearinsäures Methyloxyd . . .	—
Stearen . . . . .	—	Stearinsäures Natron:	
Stearerin . . . . .	196	1) Neutrales Salz . . . . .	225
Stearerinsäure s. unter Stearerin.		2) Saures Salz . . . . .	—
Stearicylhydrat, Stethal, Stethyloxyd-		Stearinsäures Quecksilberoxyd	226
hydrat . . . . .	—	Stearinsäures Quecksilberoxy-	
Stearin, Stearinfett, stearinsäures Li-		dul . . . . .	—
pyloxyd, Stearinsäure-Glycerid . .	—	Stearinsäures Silberoxyd . . .	—
Monostearin:		Stearinsaurer Strontian . . . .	—
Zweifach-basisches stearinsäure-		Stearochlorhydrin s. unter Stearin.	
res Lipyloxyd . . . . .	197	Stearoconot . . . . .	—
Distearin:		Stearolauretin . . . . .	227
Einfach-basisches stearinsäures		Stearolaurin . . . . .	—
Lipyloxyd . . . . .	198	Stearon, Stearinsäure-Aceton . . .	—
Tristearin:		Stearophanin, Anamirtin . . . .	228
Stearin, Tetrastearin, Stearo-		Stearophansäure, Stearophaninsäure,	
phanin (s. d. Art.), Bassin,		Anamirtsäure . . . . .	229
neutrales stearinsäures Lipyl-		Stearophanyl . . . . .	—
oxyd . . . . .	—	Stearopten . . . . .	—
Tetrastearin . . . . .	201	Stearoyl . . . . .	—
Stearochlorhydrin:		Stearyl . . . . .	—
Chlorwasserstoff- und stearin-		Steatin . . . . .	230
saures Lipyloxyd . . . . .	—	Steatit, Talk, Speckstein, Chlorite zum	
Stearinkerzenfabrikation . . . . .	—	Theil, prismatischer Talk-Glimmer	
1) Die Fabrikation der Stear-		und pseudomorpher Glyphin-Steatit	
rinsäure durch Verseifung von		zum Theil, Renssellärit, spanische,	
Talg . . . . .	204	venetianische, Briançonner Kreide.	
A. Darstellung der Fettsäuren		Schneiderkreide . . . . .	—
durch Verseifung und Zerset-		Steatoid . . . . .	231
zung der Seife . . . . .	205	Stechapfel s. Datura Stramonium.	
B. Darstellung der festeren Fett-		Stechheber s. Pipette Bd. VI, S. 535.	
säuren durch Krystallisation		Stechpalme . . . . .	—
und Pressung . . . . .	207	Stein . . . . .	232
C. Klärung . . . . .	208	Stein, armenischer . . . . .	—
2) Zersetzung durch Schwefel-		Stein der Weisen . . . . .	—
säure . . . . .	—	Stein, lithographischer . . . . .	—
D. Darstellung der Kerzen . . . . .	210	Stein, lydischer, syn. Kieselschiefer.	—

	Seite		Seite
Steinalkali . . . . .	233	Stethal, syn. Stearicylhydrat.	
Steinbühler Gelb . . . . .	—	Stethyl . . . . .	286
Steinbutter, syn. Bergbutter.		Stibäthin, Stibäthyl, Stibamyl u. s. w.,	
Steinchemie, Mineralchemie, s. unter		s. unter Antimonradicale, organische,	
Chemie.		2. Aufl. Bd. II, 1, S. 84.	
Steinflachs, syn. Bergflachs.		Stibilith, Stibiolith, Stiblith . . . . .	—
Steingut s. unter Thonwaaren.		Stibin . . . . .	287
Steinheilil, syn. Dichroit.		Stibiophyllit, syn. Antimonphyllit s.	
Steinkohlen, Schwarzkohlen . . . . .	—	Weissspiessglanzerz.	
Steinkohlencamphor s. Steinkohlen-		Stibiozincyl . . . . .	—
theercamphor.		Stibit, syn. Weissspiessglanzerz.	
Steinkohlengas s. Gasbeleuchtung		Stibium, syn. für Antimon.	
Bd. III, S. 340 u. unter Steinkoh-		Stiblith, syn. Stibilith.	
len oben S. 249.		Stibonim . . . . .	287
Steinkohlenöl, Steinkohlentheeröl, s.		Stichherd, Spurtiegel . . . . .	—
unter Steinkohlen S. 251.		Stichröhre . . . . .	288
Steinkohlentheer s. unter Steinkohlen		Stichtorf s. Torf.	
S. 250.		Stickgas s. Stickstoff.	
Steinkohlentheercamphor . . . . .	272	Stickoxyd, Stickstoffoxyd, Salpetergas,	
Steinkreide . . . . .	273	nitrose Luft . . . . .	—
Steinmannit . . . . .	—	Stickoxyd, schwefelsaures, syn. salpe-	
Steinmark, Lithomarge . . . . .	—	trige Schwefelsäure, s. unter Schwe-	
Steinöl, syn. Bergbalsam, Bergnaphta,		felsäure Bd. VII, S. 506.	
Bergöl, Erdöl, Quirinusöl . . . . .	—	Stickoxyd, schwefligsaures, s. Nitro-	
1. Ungarisches schwarzes zä-		schwefelsäure, Bd. VII S. 505.	
hes Bergöl . . . . .	275	Stickoxydul s. Stickstoffoxydul.	
2. Galizisches Steinöl, unweit		Stickschwefelsäure, syn. Nitroschwe-	
Kalusch . . . . .	—	felsäure (s. Bd. VII, S. 505).	
3. Steinöl von Amiano . . . . .	—	Stickstoff, Salpeterstoff, Stickgas,	
Steinöl von Tegernsee in Bayern.	276	Stickstoffgas, Salpeterstoffgas, Stick-	
Persische Naphta . . . . .	—	luft, phlogistisirte Luft, verdorbene	
Bechelbronner Steinöl . . . . .	277	Luft . . . . .	290
Niebylower und Truskawicer		Stickstoff, oxydirtes, syn. Stickoxyd.	
Steinöl . . . . .	—	Stickstoffbenzid s. Azobenzid unter	
Steinöl von Baku . . . . .	—	Benzol 2. Aufl. Bd. II, 1, 875.	
Ostindisches Erdöl . . . . .	—	Stickstoffgas, Erkennung und Bestim-	
Analysen von Steinöl . . . . .	278	mung . . . . .	295
Steinpapier, syn. Bergpapier.		Stickstoffkohle, Thierkohle . . . . .	—
Steinquarz, derber Quarz.		Stickstoffkohlenstoff oder Kohlenstoff-	
Steinsalz, hexaëdrisches Steinsalz,		stickstoff, syn. mit Cyan.	
Salz, Bergsalz, Kochsalz, Seesalz,		Stickstoffluft, syn. Stickstoff.	
natürliches Kochsalz, Steppensalz,		Stickstoffmetalle, Stickstoffverbindun-	
Spack, Salzspath . . . . .	282	gen, Nitride, Nitrete . . . . .	—
Steintalg, syn. Naphthadil (s. Bd. III,		Stickstoffchrom . . . . .	296
S. 827).		Stickstoffeisen . . . . .	298
Steinzeug s. unter Thonwaaren.		Stickstoffgold . . . . .	299
Stellen, Anstellen . . . . .	283	Stickstoffkalium . . . . .	—
Stellit, syn. Pektolith (Bd. VI, S. 123).		Stickstoffkadmium . . . . .	—
Stephanit, Melanglanz, Sprödglasserz,		Stickstoffkupfer . . . . .	—
Sprödglanzerz, Schwarzsilberglanz,		Stickstoffmolybdän . . . . .	300
Schwarzgiltigerz, Schwarzgülden,		Stickstoffnatrium . . . . .	301
Röschgewächs, prismatischer Melan-		Stickstoffnickel . . . . .	—
glanz, rhombischer Silberglanz . . . . .	—	Stickstoffniob . . . . .	—
Stephanskörner . . . . .	284	Stickstoffquecksilber . . . . .	302
Steppensalz s. Steinsalz.		Stickstoffselen . . . . .	—
Stercorit . . . . .	—	Stickstoffsilber . . . . .	303
Stereusin . . . . .	—	Stickstoffantal . . . . .	—
Sternachat s. Achat 2. Aufl. Bd. I,		Stickstofftitan . . . . .	—
S. 129.		Einfach-Stickstofftitan . . . . .	304
Sternanisöl . . . . .	—	Zweidrittel-Stickstofftitan . . . . .	—
Sternanissamen . . . . .	285	Stickstoffvanadin . . . . .	305
Sternbergit, prismatischer Eutomglanz	—	Stickstoffwolfram . . . . .	—
Sternsapphir s. Corund.		Stickstoffzink . . . . .	—
Sternschnuppen, falsche . . . . .	—	Eindrittel-Stickstoffzink . . . . .	—

	Seite		Seite
Stickstoffzirkonium . . . . .	305	Stinkquarz, bituminöser Quarz.	
Stickstoffoxyd, syn. Stickoxyd.		Stinkschiefer, schiefriger Stinkkalk.	
Stickstoffoxydul, Stickoxydul, oxydir-		Stinkspath, bituminöser Kalkspath.	
tes oder oxydulirtes Stickgas, de-		Stinkstein, syn. Stinkkalk.	
phlogistisirtes Salpetergas, Lustgas,		Stinkzinnober s. Zinnober.	
Wonnegas . . . . .	306	Stirian . . . . .	315
Stickstoffphosphorsäure . . . . .	309	Stockfischleberthran s. unter Thran.	
Stickstoffsäure, syn. Salpetersäure.		Stocklack, <i>Gummi laccae in baculis</i> , s.	
Stickstoffschwefelsäuren s. Schwefel-		unter Gummilack Bd. III, S. 739.	
stickstoffsäuren Bd. VII, S. 679.		Stocklacksäure . . . . .	316
Stickstoffverbindungen s. Stickstoffme-		Stöchiometrie . . . . .	—
talle.		Stöpsel . . . . .	331
Sticta pulmonacea, Lungenmoos . .	309	Stören . . . . .	335
Stiernstern . . . . .	310	Stoffe . . . . .	—
Stiffel s. Vivianit.		Stoffwechsel . . . . .	—
Stilbazit . . . . .	—	Stolpenit, Bol von Stolpen . . . .	336
Stilben . . . . .	—	Stolzit, Scheelbleierz, Scheelbleispath,	
Stilbenazotür (Nitrostilbase), Stilben-		scheelsaures Blei, Wolframbleierz,	
bromür (Bromstilbase), Stilbenchlo-		wolframsaures Blei, dystomer Blei-	
rür (Chlorostilbase) . . . . .	—	baryt, Bleischeelat, Scheeletine . .	—
Stilbenhydroxyd v. Laurent, syn.		Stopfwachs . . . . .	337
Benzoylhydrat (s. 2. Aufl. Bd. II,		Storax, Styra . . . . .	—
1, S. 1123).		1. Fester Storax . . . . .	—
Stilbenoxyd, syn. Benzoylwasserstoff.		2. Flüssiger Storax . . . . .	338
Stilbeshydroxyd, Stilbesige Säure od.		Storchfedern . . . . .	339
Stilbesilsäure . . . . .	—	Storyl . . . . .	—
Stilbilige, Stilbylige Säure od. Stilbi-		Strahlanhydrit, syn. strahliges Anhy-	
nige Säure v. Laurent, syn. Ben-		drit.	
zoylhydrat (s. Bd. II, 1, S. 1123).		Strahlbaryt, syn. strahliger Baryt.	
Stilbilsäure v. Berzelius, syn. Ben-		Strahlblende od. Strahlenblende, syn.	
zoylhydrat.		strahlige Zinkblende.	
Stilbilsäure, Stilbylsäure, v. Laurent,		Strahlcölestin, syn. strahliger Cölestin.	
syn. mit Benzilsäure (s. 2. Aufl.		Strahlenheerd s. Bd. IV, S. 424.	
Bd. II, 1, S. 822).		Strahlenkupfer syn. Strahlerz.	
Stilbin, syn. Stilben (s. 2. Aufl. Bd.		Strahlerz, Strahlenkupfer, Klinoklas,	
II, 1, S. 932).		Abichit, Siderochalcit, Aphanesit,	
Stilbinsalpetersäure, syn. Nitrostilbin-		Strahlenerz, axotomer Habronem-	
säure v. Laurent (s. 2. Aufl.		Malachit, diatomer Habronem-Ma-	
Bd. II, 1, S. 932).		lachit . . . . .	340
Stilbit, Heulandit, blättriger Stilbit,		Strahlgyps, syn. strahliger Gyps.	
Strahlzeolith, Euzeolith, Blätterzeo-		Strahlkies, Markasit, Wasserkies,	
lith, hemiprismatischer Kuphon-		Kammkies, Vitriolkies, Leberkies,	
spath, Lincolnit, Beaumontit . .	—	Blätterkies, Weicheisenkies, Haar-	
Stilbit von Aachen syn. Hopëit.		kies, Zellkies, Speerkies, Wasser-	
Stilbyl . . . . .	312	kies, Binärkies, Schreibkies, prisma-	
Stilbylige Säure } s. Stilbilige Säure		tischer Eisenkies, Kausimkies, Lon-	
Stilbylsäure } und Stilbilsäure.		chidit, Graueisenkies . . . . .	—
Stillingia sebifera . . . . .	—	Strahlkobaltkies . . . . .	341
Stillistearin, Stillistearinsäure . . .	313	Strahlmesotyp, syn. Natrolith.	
Stillolith, syn. Kieselsinter.		Strahlschörl, Strahlstein . . . . .	—
Stilpnomelan . . . . .	314	Strahlstilbit . . . . .	—
Stilpnosiderit, Eisenpecherz, schlacki-		Strahlzeolith, syn. Stilbit und Des-	
ges Brauneisenerz . . . . .	—	min.	
Stinkasant s. Asafoetida 2. Aufl.		Strahlzeolith, gelber, syn. Prehnit.	
Bd. II, 1, S. 336.		Strakonitzit . . . . .	342
Stinkbitterkalk und Stinkdolomit . .	315	Strammonium s. Datura Str.	
Stinkerde, blättrige, syn. Dysodil.		Strass, Paste . . . . .	—
Stinkfluss . . . . .	—	Stratiotes aloides . . . . .	—
Stinkgyps, Stinkkalk . . . . .	—	Stratopëit . . . . .	—
Stinkharz . . . . .	—	Straussasbest, Aehrenstein . . . .	—
Stinkholz . . . . .	—	Streichzündhölzer s. Zündhölzer.	
Stinkkohle, syn. Dysodil.		Streifenspath . . . . .	343
Stinkmergel, bituminöser Mergel.		Streifenthon . . . . .	—
Stinköle . . . . .	—	Streublau s. Smalte Bd. VII, S. 1000.	



	Seite		Seite
Strich der Minerale . . . . .	343	6) Durch Salpetersäure . . .	358
Striegisan s. Wavellit.		7) Durch Chlorsäure . . .	359
Strömit, syn. Kieselmangan oder Rhodonit . . . . .	—	8) Durch Jodsäure . . .	—
Stroganowit s. Wernerit.		9) Durch Schwefelsäure . . .	—
Strohmeyerit, syn. Silberkupferglanz.		10) Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure . . .	—
Strohstein, syn. Kapholith.		11) Durch Chromsäure . . .	360
Strohwein . . . . .	—	12) Durch Ferridcyankalium und Schwefelsäure . . .	—
Strom, elektrischer, s. unter Elektrizität.		13) Durch Kalihydrat . . .	—
Stromnit, Barystrontianit . . . . .	—	14) Durch Jodäthyl . . .	—
Stromzinn, s. unter Zinn, Gewinnung.		15) Durch Chloramyl . . .	—
Strontian, Strontianerde, syn. Strontiumoxyd.		16) Durch Jodmethyl . . .	—
Strontian, schwefelsaurer, syn. Cölestin.		17) Durch Chlorbenzoyl . . .	—
Strontianhydrat, Strontiansalze s. Strontiumoxydhydrat und Strontiumoxydsalze.		Abkömmlinge des Strychnins . . .	—
Strontianit, Strontian, kohlensaurer Strontian, peritomer Halbaryt, Sulzerit, Emmonit, Strontit . . . . .	344	Aethylstrychnin . . . . .	361
Strontianocalcit . . . . .	—	Chlorwasserstoff-Aethylstrychnin . . . . .	—
Strontiansalze s. Strontiumoxydsalze S. 349.		Chlorwasserstoff-Aethylstrychnin-Platinchlorid . . . . .	—
Strontianwasser . . . . .	345	Chromsaures Aethylstrychnin Zweifach-saures Salz . . . . .	—
Strontit, Strontites, syn. Strontianit.		Essigsaures Aethylstrychnin . . . . .	362
Strontium . . . . .	—	Jodwasserstoff-Aethylstrychnin . . . . .	—
Strontium, Erkennung und Bestimmung desselben . . . . .	—	Kohlensaures Aethylstrychnin . . . . .	—
Strontiumbromid, Bromstrontium . . . . .	348	Oxalsaures Salz . . . . .	—
Strontiumchlorid, Chlorstrontium . . . . .	349	Salpetersaures Aethylstrychnin . . . . .	—
Strontiumcyanid . . . . .	—	Schwefelsaures Aethylstrychnin . . . . .	—
Strontiumfluorid, Fluorstrontium . . . . .	—	Unterschwefelsaures Aethylstrychnin . . . . .	—
Strontiumjodid, Jodstrontium . . . . .	—	Amylstrychnin . . . . .	—
Strontiumoxyd, Strontian, Strontianerde . . . . .	—	Chlorwasserstoff-Amylstrychnin . . . . .	363
Strontiumoxydhydrat, Strontianhydrat . . . . .	350	Zweifach-chromsaures Amylstrychnin . . . . .	—
Strontiumoxydsalze, Strontiansalze . . . . .	—	Salpetersaures Amylstrychnin . . . . .	—
Strontiumsulfhydrat . . . . .	351	Methylstrychnin . . . . .	—
Strontiumsulfocyanür, Rhodanstrontium . . . . .	—	Methylstrychninhydrat . . . . .	364
Strontiumsulfuret . . . . .	—	Bromwasserstoff-Methylstrychnin . . . . .	365
Strontiumsuperoxyd, Strontiumhyperoxyd . . . . .	—	Chlorwasserstoff-Methylstrychnin . . . . .	—
Strontspath, syn. Cölestin.		Chlorwasserstoff-Methylstrychnin-Goldchlorid . . . . .	—
Struthiin, syn. Saponin (s. Bd. VII, S. 240).		Chlorwasserstoff-Methylstrychnin-Platinchlorid . . . . .	—
Struvit . . . . .	352	Chlorwasserstoff-Methylstrychnin-Quecksilberchlorid . . . . .	—
Strychneen s. unter Strychnin, Verwandlung, S. 357.		Chromsaures Methylstrychnin, neutrales . . . . .	366
Strychnin . . . . .	—	Ferridcyanwasserstoff-Methylstrychnin . . . . .	—
Quecksilberchlorid-Strychnin . . . . .	355	Ferrocyanwasserstoff-Methylstrychnin, saures . . . . .	—
Quecksilbercyanid-Strychnin . . . . .	356	Jodwasserstoff-Methylstrychnin . . . . .	—
Salpetersaures Silberoxyd-Strychnin . . . . .	—	Oxalsaures Methylstrychnin . . . . .	—
Schwefelsaures Kupferoxyd-Strychnin . . . . .	—	Phosphorsaures Methylstrychnin, saures . . . . .	—
Verwandlungen des Strychnins:		Salpetersaures Methylstrychnin . . . . .	—
1) Durch Wärme . . . . .	357	Salpetrigsaures Methylstrychnin . . . . .	—
2) Durch Chlor . . . . .	—	Schwefelsaures Methylstrychnin . . . . .	367
3) Durch Brom . . . . .	—		
4) Durch Jod . . . . .	358		
5) Durch salpetrige Säure . . . . .	—		

Isigsaures Methylstrychnin . . . . .	367
Bromstrychnin . . . . .	—
Chlorstrychnin . . . . .	—
Schwefelsaures Chlorstrychnin . . . . .	—
Trichlorstrychnin . . . . .	—
Jodstrychnin:	
Strychnintrijodür . . . . .	368
Strychninsäure s. unter Strychnin, Verwandlungen durch Chlorsäure S. 359.	
Strychninsalze . . . . .	369
Bromwasserstoff-Strychnin . . . . .	372
Chlorsaures Strychnin . . . . .	—
Chlorwasserstoff-Strychnin . . . . .	—
Chlorwasserstoff-Strychnin- Goldchlorid . . . . .	—
Chlorwasserstoff-Strychnin- Palladiumchlorür . . . . .	373
Chlorwasserstoff-Strychnin- Platinchlorid . . . . .	—
Chlorwasserstoff-Strychnin- Quecksilberchlorid . . . . .	—
Chlorwasserstoff-Strychnin- Quecksilbercyanid . . . . .	—
Chromsaures Strychnin . . . . .	—
Cyanwasserstoff-Strychnin . . . . .	—
Essigsaures Strychnin . . . . .	—
Ferridecyanwasserstoff-Strych- nin, Cyanwasserstoff-Strych- nin-Eisencyanid . . . . .	—
Ferrocyanwasserstoff-Strych- nin, Cyanwasserstoff-Strych- nin-Eisencyanür:	
1) Neutrales Salz . . . . .	374
2) Saures Salz . . . . .	—
Fluorwasserstoff-Strychnin, sau- res . . . . .	375
Gerbsaures Strychnin . . . . .	—
Hippursaures Strychnin . . . . .	—
Jodsaures Strychnin . . . . .	—
Jodwasserstoff-Strychnin . . . . .	376
Kieselfluorwasserstoff-Strych- nin . . . . .	—
Kohlensaures Strychnin . . . . .	—
Krokonsaures Strychnin . . . . .	—
Mellithsaures Strychnin . . . . .	—
Oxalsaures Strychnin:	
1) Neutrales Salz . . . . .	—
2) Saures Salz . . . . .	—
Oxalursaures Strychnin . . . . .	—
Phosphorsaures Strychnin:	
1) Neutrales Salz . . . . .	—
2) Saures Salz . . . . .	—
Salpetersaures Strychnin . . . . .	377
Schwefelcyanwasserstoff- Strychnin . . . . .	—
Schwefelsaures Strychnin:	
1) Neutrales Salz . . . . .	—
2) Saures Salz . . . . .	—
Schwefelsaures Strychnin- Quecksilberchlorid . . . . .	—
Schwefelwasserstoff-Strychnin . . . . .	—
Ueberchlorsaures Strychnin . . . . .	—
Ueberjodsaures Strychnin . . . . .	378

Weinsaures Strychnin . . . . .	37
1) Neutrales Salz . . . . .	—
2) Saures Salz . . . . .	—
Strychnochrom . . . . .	37
Strychnos . . . . .	—
Strychnossäure . . . . .	—
Stuck, Gypsmarmor . . . . .	38
Stufferz . . . . .	38
Stupp s. unter Idril Bd. IV, S. 13.	
Stylobat, syn. Gehlenit.	
Styloolithen . . . . .	—
Styphninsäure, syn. Oxypikrinsäure (s. Bd. V, S. 827).	
Styptit, Keramohalit, Halotrichit, Davyt, Federalaun, Haarsalz, Berg- butter, neutrale schwefelsaure Thon- erde mit Krystallisationswasser, Alaun zum Theil . . . . .	38
Styptit, Fibroferrit, basisch-schwe- felsaures Eisenoxyd mit Krystallisa- tionswasser, strahliges basisch-schwe- felsaures Eisenoxyd . . . . .	38
Styracin . . . . .	38
Styracol, Styracon s. Styryloxydhy- drat.	
Styrax s. Storax.	
Styraxöl s. Styrol.	
Styrol, Styrolwasserstoff (Kolbe), Styraxöl, Cinnamol, Cinnamen, Cinnamonin, Draconyl . . . . .	38
Verwandlungen des Styrols:	
1) Durch Sauerstoff . . . . .	38
2) Durch Chlor . . . . .	—
3) Durch Brom . . . . .	—
4) Durch rauchende Schwe- felsäure . . . . .	38
5) Durch Salpetersäure . . . . .	—
6) Durch salpetrige Säure . . . . .	—
7) Durch Chromsäure . . . . .	—
8) Durch Wärme . . . . .	—
Abkömmlinge des Styrols:	
Styrolbromür . . . . .	—
Bromstyrol, Styrolbromür- Bromwasserstoff, Bromcin- namen, Cinnamenbromür . . . . .	—
Styrolchlorür . . . . .	—
Chlorstyrol, Styrolchlorür- Chlorwasserstoff, Cinnamen- chlorür . . . . .	—
Nitrostyrol . . . . .	38
Styrolnitrit, Nitrocinnamen . . . . .	—
Metastyrol . . . . .	38
Nitrometastyrol . . . . .	39
Nitrodraconyl . . . . .	—
Styroloxyd, syn. mit Metastyrol, (s. S. 389).	
Styron, syn. mit Styryloxydhydrat.	
Styryl . . . . .	38
Styryläther, syn. Styryloxyd, S. 394.	
Styrylamin . . . . .	—
Chlorwasserstoffsäures Styryl- amin . . . . .	39
Styrylcarbaminsäure . . . . .	—

	Seite		Seite
Styrylchlorür . . . . .	392	Subsulphate, syn. unterschwefelsaure Salze.	
Styryleyanür . . . . .	393	Succid . . . . .	414
Styrylin . . . . .	—	Succinamid, Succinaminsäure s. unter Bernsteinsäureamide 2. Aufl. Bd II, 1, S. 990 u. S. 991.	
Styryljodür . . . . .	394	Succinasphalt . . . . .	—
Styryloxyd, Styryläther, Zimmtäther	—	Succineupion, syn. Bernsteineupion.	
Styryl-Aethyloxyd . . . . .	—	Succingranat . . . . .	—
Styryloxydhydrat, Zimmtalkohol, Styra- xalalkohol, Styracon (Simon), Sty- ron (Toel), Styracol . . . . .	395	Succinimid s. unter Bernsteinsäure- amide 2. Aufl. Bd II, 1, S. 988.	
Verwandlungen des Styryloxyd- hydrats:		Succinin, Bernsteinbitumen, s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 974.	
1) Durch Sauerstoff . . . . .	396	Succinit, syn. Succingranat und Bern- stein.	
2) Durch Chlorwasserstoff . . . . .	—	Succinon . . . . .	415
3) Durch Jodphosphor . . . . .	—	Succinsäure, syn. Bernsteinsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 981).	
4) Durch Chloracetyl . . . . .	397	Succinschwefelsäure, syn. Bernstein- schwefelsäure.	
5) Durch Chlorbenzoyl . . . . .	—	Succinum, syn. Bernstein.	
6) Durch Schwefelsäure . . . . .	—	Succinyl . . . . .	—
7) Durch geschmolzene Borsäure . . . . .	—	Succinylamide s. Bernsteinsäureamide 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 988.	
8) Durch Salpetersäure . . . . .	—	Succinylchlorid, Succinylchlorür, Chlor- succinyl s. Bernsteinsäure 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 978.	
9) Durch Chromsäure . . . . .	—	Succinylsäure, syn. Bernsteinsäure.	
10) Durch Kalihydrat . . . . .	—	Succisteren . . . . .	—
11) Durch Kalihydrat und Bleisuperoxyd . . . . .	—	Süss, Scheelsches . . . . .	—
12) Durch Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff . . . . .	398	Süsserde, syn. Beryllerde . . . . .	—
13) Durch Essigsäure . . . . .	—	Süssfette . . . . .	—
Styryloxydverbindungen . . . . .	—	Süssholz, Süssholzwurzel . . . . .	—
Benzoësaures Styryloxyd . . . . .	—	Süssholzsaft, Lakritzen . . . . .	417
Essigsäures Styryloxyd . . . . .	—	Süssholzzucker, syn. Glycyrrhizin (s. Bd. III, S. 645).	
Cinnamylsaures Styryloxyd, Zimmtsäure - Zimmtäther, Styracin . . . . .	—	Süswasserkalk . . . . .	421
Verwandlungen des Styracins:		Sulfacetothyminsäure s. unter Thymol, Verwandlungen.	
1) Durch Chlor . . . . .	400	Sulfacetsäure, syn. Essigschwefel- säure.	
2) Durch concentrirte Schwefelsäure . . . . .	401	Sulfäthaminsäure, syn. Aethaminschwe- felsäure . . . . .	—
3) Durch Salpetersäure . . . . .	—	Sulfätherinsäure, Sulfonätherinsäure . . . . .	422
4) Durch Chromsäure . . . . .	—	Sulfätherinsäure, syn. Schwefelätherin- schwefelsäure, Bd. IV, S. 557.	
5) Durch ätzende Alkalien . . . . .	—	Sulfäthylschwefelsäure, syn. Aethyldi- thionsäure (s. Bd. I, S. 301).	
Styrylsulfür . . . . .	402	Sulfamethylan s. Sulfaminsaures Me- thyloxyd.	
Subalkaloide, Unterbasen . . . . .	—	Sulfamid von Dumas s. Sulfamin- saures Ammoniumoxyd S. 422.	
Suberamid, Suberylamid, Suberinamid	—	Sulfamid von Regnault s. unter Chlorschwefelsäure Bd. VII, S. 504.	
Suberaminsäure . . . . .	—	Sulfamidbase . . . . .	—
Suberin, syn. Korkstoff, (s. d. Art. Bd. IV, S. 589).		Sulfamidinsäure s. unter Schwefelstiek- stoffsäure Bd. VII, S. 687.	
Suberinamid s. Suberamid.		Sulfaminsäure . . . . .	—
Suberinharz, syn. Korkwachs oder Ce- rin von Chevreul (s. d. Art.).		Sulfaminsaures Ammonium- oxyd, Sulfatammon od. Sulf- ammon . . . . .	—
Suberinsäure, syn. Korksäure.		Sulfaminsaurer Baryt . . . . .	423
Suberon, Suberylwasserstoff v. Bous- singault . . . . .	—	Sulfaminsaures Methyloxyd, Sulfamethylan . . . . .	—
Suberyl . . . . .	—		
Suberylamid s. Suberamid.			
Suberylsäure, syn. Korksäure.			
Suberylwasserstoff, syn. Suberon.			
Sublimat . . . . .	403		
Sublimation, Sublimiren . . . . .	—		
Sublimiren s. Sublimation.			
Suboxyde s. unter Oxyde.			
Subresina, Unterharz, Halbharz . . . . .	—		
Subrubrin . . . . .	—		
Substitution, Substitutionstheorie . . . . .	404		
Subsulfide, Subsulfurete, s. unter Sulfide.			



	Seite		Seite
Sulfammon s. Sulfatammon S. 422.		Sulfocyan, syn. Schwefelcyan (s. Bd. VII, S. 461).	
Sulfammon s. unter Schwefelstickstoffsäure Bd. VII, S. 685.		Sulfocyanate, syn. Sulfocyanide (s. Bd. VII, S. 468).	
Sulfamylsäure, syn. Amyloxydschwefelsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 795).		Sulfocymolsäure, Sulfocymylsäure, s. unter Cymol.	
Sulfan, Sulphan . . . . .	424	Sulfoform, syn. Formylsulfid (s. Bd. III, S. 191).	
Sulfanethinsäure, Sulfanetholsäure . . . . .	—	Sulfoglutinsäure . . . . .	436
Sulfanide s. unter Sulfan.		Sulfohydrochinon s. unter Chinon.	
Sulfanilsäure s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1113.		Sulfokohlensäure, syn. Kohlensulfid (s. Bd. IV, S. 522).	
Sulfanisolsäure s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 16.		Sulfomethylan . . . . .	—
Sulfantimoniate, Sulfantimonite . . . . .	—	Sulfomolybdate, syn. Molybdänsulfidsalze (s. Bd. V, S. 372).	
Sulfarseniate, Sulfarsenite . . . . .	—	Sulfomorphid . . . . .	—
Sulfarsin, syn. mit Kakodylsulfuret (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 281).		Sulfonaphtalid, Sulfonaphtalin . . . . .	—
Sulfasatyd . . . . .	—	Sulfonaphtalidamsäure, syn. Naphtionsäure, (s. Bd. V, S. 444).	
Sulfatammon, syn. Sulfaminsaures Ammoniumoxyd (s. S. 422).		Sulfonaphtalinschwefelsäure, syn. Naphtyldithionsäure, (s. Bd. V, S. 480).	
Sulfate, syn. schwefelsaure Salze.		Sulfonaphtansäure, syn. Naphtyldithionsäure.	
Sulfatoxygen . . . . .	—	Sulfonaphtinschwefelsäure, syn. Thionaphtalinsäure, (s. Bd. V, S. 483).	
Sulfazalsäure . . . . .	—	Sulfophenissäure, syn. Phenyloxydschwefelsäure, (s. Bd. VI, S. 186).	
Sulfazidinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure Bd. VII, S. 684.		Sulfonarcotid . . . . .	—
Sulfazilinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure Bd. VII, S. 683.		Sulfophoretinsäure . . . . .	—
Sulfazinige Säure s. unter Schwefelstickstoffsäure Bd. VII, S. 681.		Sulfophosphate, Sulphophosphite, syn. Phosphorpersulfid- u. Phosphorsulfid-Metalle, (s. Bd. VI, S. 468 u. 470).	
Sulfazinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure Bd. VII, S. 680.		Sulfopiansäure . . . . .	437
Sulfazobenzoylwasserstoff . . . . .	425	Sulforetynylsäure . . . . .	—
Sulfazotinsäure s. unter Schwefelstickstoffsäure Bd. VII, S. 681.		Sulfosinapinsäure, syn. Schwefelsenfsäure oder Allylrhodanür-Bisulfhydrat (s. 2. Aufl. I, S. 584).	
Sulfesatyd . . . . .	—	Sulfosinapisin, Sulfosinapisinsäure, syn. f. Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin, (s. Bd. VII, S. 990).	
Sulfessal . . . . .	—	Sulfostannate, -tellurete, -vanadite, -vanadiat . . . . .	—
Sulphydrate s. unter Sulfide S. 425 u. 429.		Sulfoxalenid . . . . .	—
Sulphydrochinon s. unter Chinon.		Sulfoxamid . . . . .	—
Sulphydrometer . . . . .	—	Sulfoxylolsäure s. unter Xylol.	
Sulphydrüre . . . . .	—	Sulfüre . . . . .	—
Sulfide, Sulfurete, Sulfobasen und Sulfosäuren, Schwefelmetalle . . . . .	—	Sulfur fixatum stibii . . . . .	438
Sulfindylinsäure, Sulfindigotinsäure, Sulfindylsäure, syn. Indigblauschwefelsäure (s. Bd. IV, S. 47).		Sulfurete . . . . .	—
Sulfisatanige Säure . . . . .	434	Sulfuryl . . . . .	—
Sulfisatin . . . . .	—	Sulphur, syn. Schwefel.	
Sulfobenzamid . . . . .	—	Sulphurair . . . . .	—
Sulfobenzaminsäure . . . . .	—	Sulphur auratum antimonii, syn. Antimonpersulfid (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 132).	
Sulfobenzoylwasserstoff . . . . .	—	Sulzerit, syn. Strontianit.	
Sulfocarbamid . . . . .	—	Sumach, Schmach . . . . .	—
Sulfocarbaminsäure . . . . .	—	Sumbulamsäure . . . . .	439
Sulfocarbaminsaures Ammoniumsulfuret . . . . .	—	Sumbulbalsam s. unter Sumbulwurzel.	
Sulfocarbaminsaures Bleisulfuret . . . . .	435	Sumbulin . . . . .	—
Sulfocarbaminsaures Kupfersulfuret . . . . .	—	Sumbulöl . . . . .	440
Sulfocarbaminsaures Zinksulfuret . . . . .	—	Sumbulolsäure, Sumbulsäure . . . . .	—
Sulfocarbammionumbisulfuret . . . . .	—	Sumbulsäure, syn. Sumbulolsäure.	
Sulfocarbonilid . . . . .	—		
Sulfocarbonate, syn. Kohlensulfidsalze (s. Bd. IV, S. 532).			
Sulfochininsäure, Sulfocinchoninsäure . . . . .	—		

Seite	Seite
Sumbulwurzel, Moschuswurzel . . . . . 440	Syria . . . . . 454
Sumpfbutter, syn. Butyrit.	Syringa vulgaris L. . . . . 455
Sumpferz s. Brauneisenerz.	Syringin . . . . . —
Sumpfluft, Sumpfgas, syn. Grubengas, (s. Bd. III, S. 995).	Syrup, Zuckersyrup . . . . . —
Sundvikit . . . . . 441	Syrupe . . . . . —
Superchloride s. unter Chloride.	Syrupzucker . . . . . 457
Superoxyde, Hyperoxyde, Ueberoxyde . . . . . —	Systyl, syn. Basaltjaspis.
Superphosphat . . . . . 445	Szesko . . . . . —
Surinamin . . . . . —	
Surturbrand s. Braunkohle.	
Suzannit, Susannit . . . . . —	
Svanbergit . . . . . —	
Swaga . . . . . 446	
Swietenia . . . . . —	
Sycocerylalkohol, Sycoceryloxydhydrat . . . . . —	
Essigsäures Sycoceryloxyd . . . . . —	
Sycoretin . . . . . —	
Syenit . . . . . 447	
Syenitgneiss s. Syenit.	
Syenitporphyr . . . . . —	
Syenitschiefer s. Syenit.	
Syepoorit Graukobalterz, Kobaltsulfuret . . . . . —	
Sylvan . . . . . 448	
Sylvan, gediegen, syn. Tellur.	
Sylvanerz, syn. Sylvanit.	
Sylvanit, Schriftez, Schrifttellur, Sylvanerz, Weissstellur, Weissesz, Weiss-Sylvanerz, Gelberz, Cottonerz, Schriftgold, Schrifttellurerz, Charaktergold, Nagyager Silber, prismatischer Antimonglanz . . . . . —	
Sylviit, syn. Sylvin.	
Sylvin, Sylviit, Digestivsalz . . . . . 449	
Sylvinsäure, Silvinsäure, Betaharz des Terpentins . . . . . —	
Sylvinsaures Ammoniak . . . . . 450	
Sylvinsaures Baryt . . . . . —	
Sylvinsaures Bleioxyd . . . . . 451	
Sylvinsaures Eisenoxydul . . . . . —	
Sylvinsaures Eisenoxyd . . . . . —	
Sylvinsaures Kali . . . . . —	
Sylvinsaures Kupferoxyd . . . . . —	
Sylvinsäure Magnesia . . . . . —	
Sylvinsaures Manganoxydul . . . . . —	
Sylvinsaures Silberoxyd . . . . . —	
Sylvinsaures Zinkoxyd . . . . . —	
Sylvinsaures Kalk . . . . . —	
Symbole, chemische . . . . . —	
Symmorphose . . . . . —	
Sympathetische Dinte s. unter Dinte.	
Symphytum . . . . . 452	
Sympiezometer . . . . . —	
Symplesit . . . . . —	
Synantherin, syn. für Sinistrin . . . . . 453	
Synaphie . . . . . —	
Synaphinerz, syn. Fergusonit.	
Synaptase s. bei Emulsin.	
Syndesmide . . . . . —	
Synovia, Synovialwasser . . . . . —	
Synthese, synthetische, Chemie s. unter Chemie.	
Syntonin, syn. Fleischfibrin . . . . . 454	
	T.
	Tabak . . . . . 457
	Taback, spanischer . . . . . 465
	Tabakssamenöl . . . . . —
	Tabakscamphor, syn. Nicotianin (s. unter Tabak S. 459 und Bd. V, S. 567).
	Tabakssäure s. unter Tabak S. 459.
	Tabaksöl . . . . . —
	Tabascheer . . . . . —
	Tabergit . . . . . —
	Tabulae, Tafelchen . . . . . —
	Tacamahaca, Takamahak . . . . . 466
	a) Das westindische Takamahak . . . . . —
	b) Das ostindische Takamahak . . . . . —
	Tachyaphaltit . . . . . —
	Tachydrit, Tachhydrit . . . . . 467
	Tachylit, muschliger Augit . . . . . —
	Tafelchen, syn. Tabulae.
	Taenia . . . . . —
	Taeniin . . . . . —
	Tänit, Bandeisen . . . . . 468
	Tafellack . . . . . —
	Tafelschiefer s. Thonschiefer.
	Tafelspath, syn. Wollastonit.
	Tafelthee s. unter Thee.
	Tagilit . . . . . —
	Taguanuss . . . . . —
	Ta-hong . . . . . 469
	Taiguholz . . . . . —
	Taigusaure . . . . . —
	Taigusaures Ammoniumoxyd . . . . . 470
	Taigusaures Bleioxyd . . . . . —
	Taigusaures Kali . . . . . —
	Taigusaures Silberoxyd . . . . . —
	Takamahak s. Tacamahaca S. 466.
	Takourave, syn. Nephrit.
	Talcit, s. Talkit.
	Talcium . . . . . —
	Talg . . . . . —
	Talg, chinesischer . . . . . 473
	Talg, malabarischer, syn. Pineytag (s. Bd. VII, S. 512).
	Talg, vegetabilischer, syn. Talg chinesischer (s. d.).
	Talgkernseife, Talgseife, s. unter Seife Bd. VII, S. 759.
	Talgsäure, syn. Stearinsäure.
	Talgstoff . . . . . —
	Talk s. Steatit S. 230.
	Talk, blauer, syn. Diäthen.

	Seite		Seite
Talk, strahliger, syn. Pyrophyllit.		Tanningenium . . . . .	489
Talk, verhärteter . . . . .	474	Tanningensäure, syn. Catechusäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 830).	
Talk, weisser, aus China, syn. Agal- matolith.		Tanninsäure, syn. für Tannin.	
Talkalaun, Talkerdealaun . . . . .	—	Tannomelansäure . . . . .	—
Talkapatit . . . . .	—	Tannopinsäure . . . . .	490
Talkchlorit, syn. Klinochlor.		Tannoxylsäure, Rothgerbsäure . . . . .	—
Talkdiallag . . . . .	—	Tantal . . . . .	491
Talkeisenerz, magnesisches Eisenerz	—	Tantal, Erkennung und Bestimmung	492
Talkerde . . . . .	475	Tantalbromid . . . . .	493
Talkerde, kohlensaure, syn. Magnesit.		Tantalchlorid . . . . .	—
Talkerde, phosphorsaure, syn. Wag- nerit.		Tantalerze . . . . .	500
Talkerde, reine, syn. Magnesit.		Tantalfluorid . . . . .	—
Talkerdehydrat, natürliches, syn. Bru- cit.		Tantalfluorwasserstoff, syn. Tantal- fluorwasserstoffsäure . . . . .	—
Talkglimmer, hemiprismatischer, syn. Kaliglimmer mit Einschluss des Li- thionglimmer; Talkglimmer, pris- matischer, syn. Talk, Chlorit und Klinochlor; Talkglimmer, rhomboë- drischer, syn. Biotit.		Tantalige Säure . . . . .	501
Talkgranat, Talkthongranat . . . . .	475	Tantaline . . . . .	—
Talkit . . . . .	—	Tantalit, prismatisches Tantalerz, Co- lumbit, Schwertantalerz, Harttan- talerz, Siderotantal, Kassiterotantal, Kimito-, Tamela-, Finbo-, Broddbo- Tantalit, Skogbölit, Ixiolith . . . . .	—
Talkmarmor, syn. Magnesit.		Tantaljodid . . . . .	503
Talkoid . . . . .	476	Tantalnitrid, syn. Stickstofftantal (siehe unter Stickstoffmetalle Bd. VIII, S. 303).	
Talkpharmakolith, syn. Berzeliit (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1022).		Tantaloxyd, syn. Tantalige Säure.	
Talksalpeter, Nitromagnesit, Magne- siasalpeter . . . . .	—	Tantalsäure, syn. Tantalerde . . . . .	—
Talkschiefer s. Steatit.		Tantalsäure Salze . . . . .	506
Talkschörl, syn. Disthen.		Tantalsäures Ammoniumoxyd	507
Talkspath, syn. Magnesit und Bitter- kalk.		Tantalsaurer Baryt . . . . .	—
Talkstein . . . . .	—	Tantalsäures Kali . . . . .	—
Talksteinmark . . . . .	—	Tantalsaurer Kalk . . . . .	508
Talkwürfel . . . . .	477	Tantalsäure Magnesia . . . . .	—
Tallicoonahöl, syn. mit Carapaöl, (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 786).		Tantalsäures Natron . . . . .	—
Ta-lou . . . . .	—	Tantalsäures Quecksilberoxy- dul . . . . .	510
Tamarinden . . . . .	—	Tantalsäures Silberoxyd . . . . .	—
Tamarindensäure . . . . .	—	Tantalsulfid, syn. Schwefeltantal . . . . .	—
Tamarit, syn. Chalkophyllit.		Tapanhoacanga, Eisenconglomerat . . . . .	512
Tamarix . . . . .	—	Tapioca s. Cassava 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 818.	
Tam-tams . . . . .	—	Taraxacin s. unter Taraxacum.	
Tanacetin . . . . .	478	Taraxacum . . . . .	—
Tanacetöl, Rainfarnöl . . . . .	479	Tarnowitzit, Tarnowicit, Tarnovicit	513
Tanacetsäure . . . . .	—	Tartarin . . . . .	—
Tanacetum . . . . .	—	Tartarus, Tartar . . . . .	—
Tanah-Ampo . . . . .	—	Tartarus ammoniatus . . . . .	—
Tange s. Seetange.		Tartarus antimonialis, syn. Brech- weinstein.	
Tanghincamphor s. d. folgenden Art.		Tartarus boraxatus, syn. Boraxwein- stein.	
Tanghinin . . . . .	—	Tartarus chalybeatus, syn. Eisenwein- stein s. Stahlkugeln Bd. VIII, S. 181.	
Tankit . . . . .	480	Tartarus emeticus, syn. Brechwein- stein.	
Tannaspidsäure . . . . .	—	Tartarus ferratus s. ferruginosus, syn. Stahlkugeln (s. Bd. VIII, S. 181).	
Tanne . . . . .	481	Tartarus kalico-ferricus, syn. Stahl- kugeln.	
Tannecortepinsäure . . . . .	486	Tartarus martialis s. martiatus, syn. Stahlkugeln.	
Tannengerbsäure . . . . .	—	Tartarus regeneratus, syn. essigsaures Kali.	
Tannenöl . . . . .	—		
Tannenzapfenöl, Templinöl, Krumm- holzöl . . . . .	487		
Tannigenamsäure, Gallussäureamid, Gallaminsäure . . . . .	488		
Tannin, syn. für Gallusgerbsäure.			



Seite	Seite
Tartarus solubilis, syn. neutrales weinsaures Kali.	Teelsamenöl . . . . . 525
Tartarus solubilis ammoniacalis, syn. weinsaures Kali-Ammoniumoxyd.	Tegel . . . . . —
Tartarus stibiatus, syn. Brechweinstein.	Tekoretin . . . . . —
Tartarus tartarizatus, syn. neutrales weinsaures Kali.	Tektizit s. Braunsalz.
Tartarus vitriolatus, syn. schwefelsaures Kali.	Telaesin . . . . . —
Tartarus vitriolatus acidus, syn. saures schwefelsaures Kali.	Teleoxydische Körper . . . . . —
Tartarsäure, syn. Weinsäure.	Telerythrin . . . . . 526
Tartralsäure, Tartrilsäure, Isoweinsäure . . . . . 514	Telesie, syn. Corand (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 213).
Tartralsaures Ammoniumoxyd . . . . . 515	Telkebanerstein . . . . . —
Tartralsaurer Baryt . . . . . —	Tellerroth . . . . . —
Tartralsaures Bleioxyd . . . . . —	Tellur, gediegen Tellur, gediegen Sylvan, rhomboëdrisches Tellur, Sylvan, Weissgolderz . . . . . 526
Tartralsaures Kali . . . . . —	Tellur, Tellurium . . . . . —
Tartralsaurer Kalk . . . . . —	Tellur, Erkennung und Bestimmung . . . . . 531
Tartralsaures Kupferoxyd . . . . . 516	Telluräthyl s. unter Tellurradicale, organische, S. 540.
Tartralsaures Silberoxyd . . . . . —	Telluraldin . . . . . 534
Tartramid . . . . . —	Telluramyl s. unter Tellurradicale, organische, S. 545.
Tartraminsäure . . . . . —	Tellurblei, syn. Blättertellur.
Tartramethan s. tartraminsaures Acetylhydroxyd.	Tellurblei, Altait, hexaëdrisches Tellur . . . . . —
Tartranil, Tartranilsäure, s. unter Anilin 1. Aufl. Bd. I, S. 1091 und 1110.	Tellurbromide . . . . . 535
Tartrelsäure, Isotartrinsäure, Lösliches Weinsäureanhydrid . . . . . 517	Tellurbromid:
Tartrelsaures Ammoniumoxyd . . . . . —	Tellurbromür . . . . . —
Saures tartrelsaures Ammoniumoxyd . . . . . —	Tellursuperbromür:
Tartrelsaurer Baryt . . . . . —	Tellurbromid . . . . . —
Tartrelsaures Bleioxyd . . . . . —	Kalium-Tellursuperbromür, Kalium-Tellurbromid . . . . . —
Tartrelsaurer Kalk . . . . . —	Tellurchloride . . . . . 536
Tartrelsaurer Strontian . . . . . 518	Tellurchlorid:
Tartrilsäure, syn. Tartralsäure.	Tellurchlorür . . . . . —
Tartronsäure . . . . . —	Tellursuperchlorür:
Tartryl . . . . . —	Tellurchlorid . . . . . —
Tartrylsäure, syn. Weinsäure.	Tellureisen, tellurisches Eisen . . . . . 537
Tartrylschwefelsäure . . . . . —	Tellurerze . . . . . —
Tartuffit . . . . . —	Tellurete, Telluride, Tellurmetalle . . . . . —
Tassenapparate s. unter Tropapparate.	Tellurfluorid, Tellursuperfluorür . . . . . 538
Tassenroth . . . . . 519	Tellurglanz, syn. Blättertellur.
Taube . . . . . —	Tellurgold, syn. Sylvanit (s. S. 448).
Taufstein, Basler, syn. Staurolith.	Tellurgoldsilber, Petzit . . . . . 539
Taumelmolch . . . . . —	Telluride s. Tellurete.
Taunusschiefer, Sericitschiefer . . . . . 520	Tellurige Säure, s. unter Tellursäuren S. 549.
Taurin, Gallenasparagin . . . . . —	Tellurit, Tellurocher, tellurige Säure . . . . . —
Tauriscit . . . . . 523	Tellurjodide . . . . . —
Taurochenocholsäure . . . . . —	Tellurjodid:
Taurocholsäure . . . . . —	Tellurjodür . . . . . —
Taurylsäure . . . . . —	Tellursuperjodür:
Tausendgüldenkraut . . . . . 524	Tellurjodid . . . . . —
Tautoklin, tautokliner Carbonspath . . . . . —	Tellursuperjodid . . . . . 540
Tautolith . . . . . —	Tellurkakodyl . . . . . —
Taxin . . . . . —	Tellurmetalle s. unter Tellurete.
Taxus syn. Eibenbaum, (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 549).	Tellurocher s. Tellurit.
Taylor's Filter . . . . . —	Telluroxyde . . . . . —
Tcha-lan . . . . . 525	Tellurquecksilber . . . . . —
Tchinguel-Sakesey . . . . . —	Tellurradicale, organische; Verbindungen des Tellurs mit Alkoholradicalen . . . . . —
	Telluräthyl:
	Aethyltelluriet, Tellurwasserstoffäther . . . . . —
	Telluräthylbromür . . . . . 541

	Seite		Seite
Telluräthylchlorür . . . . .	541	Tellurigsaurer Strontian . . .	—
Telluräthyljodür . . . . .	542	Tellurigsaurer Thonerde . . .	—
Telluräthylbromür . . . . .	—	Tellurigsaurer Thorerde . . .	—
Telluräthylchlorür . . . . .	—	Tellurigsaurer Uranoxyd . . .	—
Telluräthyljodür . . . . .	543	Tellurigsaurer Yttererde . . .	555
Telluräthylxyd . . . . .	—	Tellurigsaurer Zinkoxyd . . .	—
Ameisensaures Telluräthylxyd . . .	—	Tellurigsaurer Zirkonerde . . .	—
Cyansaures Telluräthylxyd . . .	544	Tellursäure . . . . .	—
Essigsaures Telluräthylxyd . . .	—	Tellursäure Salze, Tellurate . .	556
Kohlensaures Telluräthylxyd . . .	—	Tellursäures Ammoniumoxyd, . .	—
Oxalsaures Telluräthylxyd . . .	—	neutrales . . . . .	557
Salpetersaures Telluräthylxyd . . .	—	Zweifach-saures Salz . . .	—
Schwefelsaures Telluräthylxyd . . .	545	Vierfach-saures Salz . . .	—
Telluräthylsulfür . . . . .	—	Tellursaurer Baryt . . . . .	—
Bitelluräthyl:		Zweifach-saures Salz . . .	—
Aethylbitelluriet . . . . .	—	Vierfach-saures Salz . . .	—
Telluramyl:		Tellursäures Bleioxyd . . .	558
Amyltelluriet, Amyltellurür . . .	—	Tellursäures Chromoxyd . . .	—
Tellurmethyl:		Tellursäures Eisenoxyd . . .	—
Methyltelluriet . . . . .	546	Tellursäures Eisenoxydul . . .	—
Tellurmethylbromür . . . . .	—	Tellursäures Kadmiumoxyd . . .	—
Tellurmethylchlorür . . . . .	—	Tellursäures Kali . . . . .	—
Tellurmethyljodür . . . . .	547	Zweifach-saures Salz . . .	—
Tellurmethylbromür . . . . .	—	Vierfach-saures Salz . . .	559
Tellurmethylchlorür . . . . .	—	Tellursaurer Kalk, neutraler . .	—
Tellurmethylxyd . . . . .	—	Tellursäures Kobaltoxydul . . .	—
Ameisensaures Tellurmethyl-		Tellursäures Kupferoxyd . . .	—
oxyd . . . . .	548	Tellursäures Lithion . . . . .	—
Essigsaures Tellurmethylxyd . . .	—	Tellursäure Magnesia . . . . .	—
Kohlensaures Tellurmethylxyd . . .	—	Tellursäures Manganoxxydul . .	—
Oxalsaures Tellurmethylxyd . . .	—	Tellursäures Natron . . . . .	—
Phosphorsaures Tellurmethyl-		Tellursäures Nickeloxxydul . .	560
oxyd . . . . .	—	Tellursäures Quecksilberoxyd . .	—
Salpetersaures Tellurmethyl-		Tellursäures Quecksilberoxydul .	—
oxyd . . . . .	549	Tellursäures Silberoxyd . . .	—
Schwefelsaures Tellurmethyl-		Neutrales Salz . . . . .	—
oxyd . . . . .	—	Zweifach- und vierfach-sau-	
Tellurmethylsulfür . . . . .	—	res Salz . . . . .	—
Tellursäuren . . . . .	—	Drittel-saures Salz . . . . .	—
Tellurige Säure:		Zweidrittel-saures Salz . . .	—
Telluroxyd . . . . .	—	Tellursaurer Strontian . . .	—
Tellurigsäure Salze, Tellurite . . .	551	Tellursäure Thonerde . . . . .	—
Tellurigsäures Ammoniumoxyd . . .	552	Tellursäures Uranoxyd . . . . .	—
Vierfach-saures Salz . . . . .	—	Tellursäure Yttererde, neutrale	
Tellurigsaurer Baryt . . . . .	—	und zweifach-säure . . . . .	561
Vierfach-saures Salz . . . . .	—	Tellursäure Zirkonerde . . .	—
Tellurigsäures Bleioxyd, neu-		Tellurselen, Tellurseleniet . . .	—
trales . . . . .	—	Tellursilber, syn. Sylvanit.	
Tellurigsäures Chromoxyd . . .	553	Tellursilber, Hessit, geschmeidiges	
Tellurigsäures Eisenoxyd . . .	—	Tellursilber, untheilbares Tellur . .	—
Tellurigsäures Kadmiumoxyd . . .	—	Tellursilberblei, syn. Sylvanit.	
Tellurigsäures Kali, neutrales		Tellursilbergold, syn. Sylvanit.	
Zweifach-saures Salz . . . . .	—	Tellursulfide . . . . .	562
Vierfach-saures Salz . . . . .	—		
Tellurigsaurer Kalk, neutraler			
Zweifach-saures Salz . . . . .	—		
Vierfach-saures Salz . . . . .	—		
Tellurigsäures Kobaltoxydul . . .	554		
Tellurigsäures Kupferoxyd . . .	—		
Tellurigsäures Lithion, neutrales			
Zweifach-saures Salz . . . . .	—		
Vierfach-saures Salz . . . . .	—		
Tellurigsäure Magnesia . . . . .	—		
Tellurigsäures Manganoxxydul . .	—		



Seite	Seite
<u>Tellursupersulfür:</u>	<u>Salpetersaure Terbinerde . . . 571</u>
<u>Telluriges Sulfid (Berzelius):</u>	<u>Schwefelsaure Terbinerde . . . —</u>
<u>Zweifach-Schwefeltellur . . . 562</u>	<u>Terebamid s. unter Terebinsäure S.</u>
<u>Ammoniumsulfotellurit . . . 563</u>	<u>575.</u>
<u>Bariumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Tereben . . . . . 572</u>
<u>Bleisulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebensäure, syn. Terebinsäure.</u>
<u>Calciumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebenschwefelsäure s. Tereben un-</u>
<u>Ceriumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>ter Terpentinöl S. 601.</u>
<u>Eisensulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebentilsäure . . . . . —</u>
<u>Gold-sulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebentilsaures Silberoxyd . . . —</u>
<u>Kadmiumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebentilsaures Bleioxyd . . . —</u>
<u>Kaliumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebenzinsäure . . . . . —</u>
<u>Lithiumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebilen . . . . . 573</u>
<u>Magnesiumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebilsäure, syn. Terebinsäure.</u>
<u>Natriumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebinsäure, Terebensäure, Terebil-</u>
<u>Platinsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>säure, Terpentinsäure . . . . . —</u>
<u>Quecksilbersulfotellurit . . . . 564</u>	<u>Terebinsaures Aethyloxyd . . . 574</u>
<u>Silbersulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebinsaures Ammoniumoxyd 575</u>
<u>Strontiumsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebinsaurer Baryt . . . . . —</u>
<u>Wismuthsulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebinsaures Bleioxyd . . . . . —</u>
<u>Zinksulfotellurit . . . . . —</u>	<u>Terebinsaures Kali . . . . . —</u>
<u>Tellursupersulfid:</u>	<u>Terebinsaures Natron . . . . . —</u>
<u>Tellursulfid (Berzelius), Drei-</u>	<u>Terebinsaures Silberoxyd . . . —</u>
<u>fach-Schwefeltellur . . . . . —</u>	<u>Verwandlungen der Terebinsäure:</u>
<u>Tellurwasserstoff, Wasserstofftellurid,</u>	<u>Terebamid . . . . . —</u>
<u>Tellurwasserstoffsäure, Hydrotellur-</u>	<u>Diaterebaminsaurer Baryt . . . —</u>
<u>säure, Tellurwasserstoffgas . . . . —</u>	<u>Diaterebinsäure . . . . . —</u>
<u>Tellurwismuth, Tetradymit, Tellurwis-</u>	<u>Diaterebinsaures Ammonium-</u>
<u>muthglanz, rhomboëdrischer Wis-</u>	<u>oxyd . . . . . 576</u>
<u>muthglanz, prismatischer Wismuth-</u>	<u>Diaterebinsaurer Baryt . . . . . —</u>
<u>glanz, rhomboëdrischer Eutomglanz,</u>	<u>Diaterebinsaures Bleioxyd . . . —</u>
<u>Molybdänsilber von Deutsch-Pilsen,</u>	<u>Diaterebinsaurer Kalk . . . . . —</u>
<u>Tellurwismuthsilber, elastischer Eu-</u>	<u>Diaterebinsaures Silberoxyd . . . —</u>
<u>tomglanz, Markasitglanz, Wismuth-</u>	<u>Terecamphen s. unter Terpentinöl, An-</u>
<u>spiegel, Spiegelwismuth, Spiegel-</u>	<u>hang S. 600.</u>
<u>glanz, Selenwismuth, Bornine, Jo-</u>	<u>Terechrynsäure, Terecrylsäure . . . —</u>
<u>seit, Pilsenit . . . . . 565</u>	<u>Terechrynsaures Blei . . . . . 577</u>
<u>Tellurwismuthglanz s. Tellurwismuth.</u>	<u>Terecrylsäure, syn. für Terechrysin-</u>
<u>Tellurwismuthsilber s. Tellurwismuth.</u>	<u>säure.</u>
<u>Temperatur . . . . . 566</u>	<u>Terenit . . . . . —</u>
<u>Tempern, Anlassen, Adouciren . . . 569</u>	<u>Terephthalamid s. S. 578.</u>
<u>Temperöfen . . . . . —</u>	<u>Terephthalsäure s. Terephthalsäure.</u>
<u>Templinöl, syn. Tannenzapfenöl (s.</u>	<u>Terephthalsäure, Terephthalsäure . . . —</u>
<u>S. 487).</u>	<u>Derivate der Terephthalsäure:</u>
<u>Tenakel . . . . . —</u>	<u>Terephthalamid . . . . . 578</u>
<u>Tennantit, dodekaëdrischer Diplom-</u>	<u>Chlorterephthalyl . . . . . —</u>
<u>glanz, Graukupfererz . . . . . —</u>	<u>Nitroterephthalsäure . . . . . —</u>
<u>Tenorit, Schwarzkupfererz, natürliches</u>	<u>Terephthalsäure Salze . . . . . 579</u>
<u>Kupferoxyd . . . . . —</u>	<u>Neutrales terephthalsaures Ae-</u>
<u>Tension . . . . . 570</u>	<u>thyloxyd . . . . . —</u>
<u>Tensui, Heilstein . . . . . —</u>	<u>Neutrales terephthalsaures Amyl-</u>
<u>Tephroit, Manganchrysolith . . . . . —</u>	<u>oxyd . . . . . —</u>
<u>Tephrosia . . . . . —</u>	<u>Neutrales terephthalsaures Me-</u>
<u>Teracrylsäure, Pyroterebentinsäure,</u>	<u>thyloxyd . . . . . —</u>
<u>Brenzterebinsäure . . . . . —</u>	<u>Neutrales terephthalsaures Phe-</u>
<u>Terapiamon s. unter Opium Bd. V,</u>	<u>nyloxyd . . . . . —</u>
<u>S. 704.</u>	<u>Terephthalsäures Silberoxyd . . . —</u>
<u>Teratolith s. Eisensteinmark.</u>	<u>Terephthalylnitril s. unter Terephthala-</u>
<u>Teratologie . . . . . 571</u>	<u>mid S. 578.</u>
<u>Teratonatrit, syn. Glaubersalz.</u>	<u>Termitennester . . . . . 580</u>
<u>Terbinerde, Terbinoxyd, syn. Terbium-</u>	<u>Ternärbleierz . . . . . —</u>
<u>oxyd.</u>	<u>Teropiammon . . . . . —</u>
<u>Terbium . . . . . —</u>	<u>Terpenthin und Terpenthinöl s. Ter-</u>
<u>Terbiumoxyd, Terbinerde, Terbinoxyd</u>	<u>pentin und Terpentinöl.</u>



	Seite		Seite
Terpentin, Dicker Terpentin, Terpen- tinbalsam . . . . .	580	Zweifach-Jodwasserstoff-Terpen- tinöl:	
Terpentin, cyprischer . . . . .	584	Terebenten-Bijodhydrat, Terpi- lenbijodhydrat . . . . .	599
Terpentin, gekochter, s. unter Ter- pentin.		Anhang . . . . .	—
Terpentincamphor, syn. Terpentini- hydrat . . . . .	—	Terecamphen . . . . .	600
Terpentinfirnisse, Terpentini- firnisse . . . . .	—	Austracamphen . . . . .	—
Terpentin galläpfel . . . . .	—	Camphen . . . . .	—
Terpentinhydrat s. Terpin.		Tereben . . . . .	—
Terpentinöl . . . . .	—	Bromwasserstoff-Bitereben . . . . .	601
Verwandlungen des Terpentini- öls:		Bromwasserstoff-Tereben . . . . .	—
1) Durch Hitze . . . . .	589	Chlorwasserstoff-Bitereben . . . . .	602
Metaterebenten . . . . .	590	Chlorwasserstoff-Tereben . . . . .	—
2) Durch Sauerstoff . . . . .	—	Jodwasserstoff-Bitereben . . . . .	—
3) Durch Einwirkung von Wasser . . . . .	—	Jodwasserstoff-Tereben . . . . .	—
4) Durch Chlorgas . . . . .	—	Colophen:	
5) Durch Chlorkalk . . . . .	—	Ditereben . . . . .	—
6) Durch Brom . . . . .	591	Polyterebe . . . . .	603
7) Durch Jod . . . . .	—	Terebilen . . . . .	—
8) Durch Salpetersäure . . . . .	—	Camphilen . . . . .	—
9) Durch salpetrige Säure . . . . .	592	Terpentinölcamphor, syn. Chlorwas- serstoffsäures Terpentini- öl, s. unter Terpentinöl, Verbindungen.	
10) Durch Schwefelsäure . . . . .	593	Terpentinölhydrat s. Terpin.	
11) Durch Phosphorsäure . . . . .	—	Terpentinölydhydrat . . . . .	604
12) Durch Kohlensäure . . . . .	—	Terpentinsäure s. Terebinsäure.	
13) Durch Fluorbor . . . . .	—	Terpentinsalz, syn. Terpin.	
14) Durch wasserfreie Bor- säure, Oxalsäure, Wein- säure, Essigsäure, de- stillirtes Chlorzink . . . . .	—	Terpentinspiritus . . . . .	—
15) Durch Alkalien . . . . .	594	Terpicit . . . . .	—
16) Durch Nitroprussidku- pfer . . . . .	—	Terpin, Terpentinihydrat, Terpen- tinhydrat, Terpentinsalz, Terpen- tincamphor, Pyrocamphorium von Trautwein . . . . .	
17) Durch Bleioxyd . . . . .	—	Terpinol . . . . .	608
Verbindungen des Terpentini- öls:		Terra catechu, syn. Catechu (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 827).	
Einfach - chlorwasserstoffsäures Terpentinöl:		Terra de Siena, Sienische Erde . . . . .	609
Terpentinölcamphor oder fester künstlicher Camphor, Chlor- wasserstoff-Camphen, Tere- benten - Monochlorhydrat, Camphen - Monochlorhydrat . . . . .	—	Terra foliata tartari, geblätterte Wein- steinerde . . . . .	—
Flüssiges salzsaures Terpentini- öl, flüssiger Camphor . . . . .	597	Terra japonica, syn. Catechu (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 827).	
Zweifach - Chlorwasserstoffsäures Terpentinöl:		Terra lemnia, lemnische Erde, syn. Siegelerde (s. Bd. VIII, S. 885).	
Terebenten-Bichlorhydrat, Ter- pilen-Bichlorhydrat . . . . .	—	Terra miraculosa . . . . .	—
Bromwasserstoffsäures Terpen- tinöl:		Terra muriatica . . . . .	—
Terebenten - Monobromhydrat, Camphen - Monobromhydrat, fester Bromocamphor, Brom- wasserstoff-Camphor . . . . .	598	Terra nobilis, syn. Edelerde (s. d. Art Bd. II, 3, S. 538).	
Zweifach - Bromwasserstoffsäures Terpentinöl:		Terra ponderosa, Schwererde . . . . .	—
Terebenten-Bibromhydrat, Ter- pilenbibromhydrat . . . . .	599	Terra ponderosa salita . . . . .	—
Jodwasserstoffsäures Terpentini- öl:		Terra sigillata, syn. Siegelerde, (s. Bd. VII, S. 885).	
Terebenten - Monojodhydrat, Camphen - Monojodhydrat, Jodcamphor . . . . .	—	Terra Umbra s. Umbra.	
		Terra vitrescibilis . . . . .	610
		Tesselit, syn. Apophyllit.	
		Tesseralkies, syn. Skutterudit Bd. VII, S. 1000.	
		Teste . . . . .	—
		Testsilber . . . . .	—
		Tetartin, syn. Albit (s. unter Feld- spath Bd. III, S. 43).	
		Tetradymit s. Tellurwismuth.	
		Tetraëdrit, Fahlerz, Fahlglanz, Anti- monfahlerz, Spiessglanzfahlerz, Kupferfahlerz, Kupferantimonfahl-	



## Seite

erz, Graugiltigerz, Schwarzgiltigerz, Schwarzerz, Schwarzkupfererz, Schwarzgilden, lichtet und dunkles Fahlerz, tetraëdrischer Dystomglanz, Klinoëdrit, Schwatzit, Quecksilber- fahlerz . . . . .	610
<u>Tetraklasit s. Wernerit.</u>	
<u>Tetraphylin, Perowskin . . . . .</u>	611
<u>Tetrathionsäure s. unter Schwefelsäure, Bd. VII, S. 629.</u>	
<u>Tetren, syn. Butylen (s. Bd. II, 2, S. 586).</u>	
<u>Tetryl, syn. Butyl (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 577).</u>	
<u>Tetrylamin, Tetrylammoniak, syn. Butylamin (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 583).</u>	
<u>Tetrylen, syn. Butylen (s. Bd. II, 2, S. 586).</u>	
Teucrium . . . . .	612
Teufelsdreck, syn. Asa foetida (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 336).	
Teutlose . . . . .	—
Texalith, syn. Brucit.	
Texasit, Nickelsmaragd, Emerald- Nickel . . . . .	—
Thakcethon . . . . .	613
Thalia . . . . .	—
Thalit . . . . .	—
Thalium . . . . .	—
Thallejochin, syn. Dallejochin (s. un- ter Chinin, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1019).	
<u>Thallit, syn. Epidot.</u>	
Thallium . . . . .	—
Thalliumbromid . . . . .	615
Thalliumchloride . . . . .	—
Thalliumchlorid . . . . .	—
Thalliumsquesquichlorid . . . . .	—
Thalliumcyanid . . . . .	616
Thalliumferrocyanür . . . . .	—
Thalliumjodür . . . . .	—
Thalliumoxyde . . . . .	—
Thalliumoxyd . . . . .	—
Thalliumperoxyd, schwarzes Thalliumperoxyd . . . . .	617
Thalliumsäure . . . . .	—
Thalliumoxydsalze . . . . .	—
Aepfelsaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Ameisensaures Thalliumoxyd . . . . .	618
Benzoësaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Chromsaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Citronensaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Cyansaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Essigsaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Kohlensaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Oxalsaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Phosphorsaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Salpetersaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Schwefelsaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Weinsaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Thalliumsulfocyanür . . . . .	619
Thalliumsulfuret . . . . .	—
Thallochlor, Flechtengrün . . . . .	—

## Seite

<u>Tharandit, syn. Bitterkalk.</u>	
Thau . . . . .	619
Thebain, Paramorphin . . . . .	626
<u>Thebainsalze, Chlorwasserstoff-The- bain . . . . .</u>	627
Chlorwasserstoff-Thebain-Pla- tinchlorid . . . . .	—
Chlorwasserstoff - Thebain- Quecksilberchlorid . . . . .	628
Chlorwasserstoff - Thebain- Goldchlorid . . . . .	—
Schwefelsaures Thebain . . . . .	—
<u>Thee, Chinesischer Thee, Theeblät- ter . . . . .</u>	—
<u>Theegerbstoff s. S. 647.</u>	
<u>Theeöl, ätherisches, s. S. 645.</u>	
Theeöl, fettes . . . . .	650
Theer . . . . .	—
Thein . . . . .	664
Theiothermin . . . . .	—
Thenardit, Natronsulfat . . . . .	—
Thenard's Blau, Leithner oder Leid- ner Blau, s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 22.	
Theobromin . . . . .	—
Theobromin-Silber . . . . .	665
Theobrominsalze . . . . .	666
Chlorwasserstoff - Theobromin . . . . .	—
Chlorwasserstoff - Theobromin- Platinchlorid . . . . .	—
Salpetersaures Theobromin . . . . .	—
<u>Salpetersaures Silberoxyd-</u> Theobromin . . . . .	—
Theorie . . . . .	—
Theriak . . . . .	699
Thermalwasser . . . . .	700
Thermen . . . . .	—
Thermobarometer . . . . .	—
Thermochemie . . . . .	—
Thermoelektricität . . . . .	—
Thermoelektrische Säule . . . . .	705
Thermoharmonika . . . . .	—
Thermohygrometer . . . . .	—
Thermolampe . . . . .	—
Thermomagnetismus . . . . .	—
Thermometer . . . . .	—
Walferdin's metastatisches Quecksilberthermometer . . . . .	723
Walferdin's metastatisches Weingeistthermometer . . . . .	724
Maximum- und Minimum- Thermometer . . . . .	—
Registrirende Thermometer . . . . .	726
Thermometrisches Barometer oder Hypsometer . . . . .	—
Thermomultiplicator . . . . .	727
<u>Thermonatrit, Thermonitrit, zerfallene Soda, prismatisches Natronsalz, Na- tron . . . . .</u>	—
Thermoneutralität . . . . .	728
Thermophyllit . . . . .	—
Thermoskop . . . . .	—
Thermostat . . . . .	729
Thermoxygen . . . . .	731



	Seite		Seite
Therythin . . . . .	731	Thionursäure . . . . .	738
Thè-Tunka . . . . .	—	Thionursaures Ammonium-	
Thiacetinsäure, syn. Thiacetsäure.		oxyd . . . . .	—
Thiacetonin . . . . .	—	Thionursaurer Baryt . . . . .	—
Thiacetsäure, syn. Acetoxylsulhydrat		Thionursaures Bleioxyd . . . . .	739
und Acetoxylsulfid (s. 2. Aufl.		Thionursaurer Kalk . . . . .	—
Bd. I, S. 93).		Thionursaures Kupferoxydul . . . . .	—
Thiaethaldin . . . . .	—	Thionursaures Zinkoxyd . . . . .	—
Thialdin . . . . .	732	Thionyl . . . . .	—
Thialöl v. Zeise, syn. Aethylbisul-		Thionylamid . . . . .	—
furet (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 320).		Thionylaminsäure . . . . .	—
Thiametaldin . . . . .	—	Thionylechlorid . . . . .	—
Thianisoïnsäure . . . . .	—	Thiosalicol, Sulfosalicylhydrür . . . . .	—
Thianisoïnsaurer Baryt . . . . .	—	Thiosinäthylamin, Thiosinnaphyl-	
Thianisoïnsaurer Kalk . . . . .	733	amin, Thiosinphenylamin, Abköm-	
Thianisoïnsaure Magnesia . . . . .	—	linge des Thiosinamins (s. d. Art.).	
Thianisoïnsaures Natron . . . . .	—	Thiosianamin, Senfölammoniak . . . . .	—
Thianisoïnsaures Ammonium-		Thiotoluolsäure . . . . .	—
oxyd . . . . .	—	Thiovalerylsäure . . . . .	740
Thianisoïnsaures Bleioxyd . . . . .	—	Thjorså-Lava . . . . .	—
Thianisoïnsaures Kupferoxyd . . . . .	—	Thjorsaut . . . . .	—
Thianisoïnsaures Silberoxyd . . . . .	—	Thomäit . . . . .	—
Thianisol . . . . .	—	Thomsonit, Comptonit, orthomer und	
Thierbrandsäure . . . . .	—	peritomer Kuphonspath, Triplokas,	
Thierchemie syn. Zoochemie (s. d.		Scoulerit, Mesotyp, Nadelstein, Me-	
Art.)		solith, Ozarkit . . . . .	—
Thierfette . . . . .	—	Thon . . . . .	741
Thierische Säure . . . . .	734	Thon . . . . .	742
Thierkohle . . . . .	—	Kaolin oder Porcellanerde . . . . .	746
Thierleim, thierischer Leim od. Kno-		Feuerfester oder plastischer	
chenleim, s. Bd. IV, S. 822.		Thon, Pfeifenthon, Kapsel-	
Thieröl . . . . .	—	thon, Steingutthon . . . . .	749
Thiersäure . . . . .	735	Schmelzbare Thonarten . . . . .	751
Thierschit . . . . .	—	Thon, phosphorsaurer, phosphorsaure	
Thierschleim, Thierschleimstoff, s.		Alaunerde . . . . .	756
Schleim Bd. VII, S. 347.		Thon, verhärteter, s. Thonstein.	
Thierstoffe, Thiersubstanzen, s. unter		Thon-Alaun, syn. Keramohalit.	
Zoochemie.		Thonbeize, syn. Alaunbeize (s. 2. Aufl.	
Thierwolle s. Wolle.		Bd. I, S. 399).	
Thiobenzaldin . . . . .	—	Thoneisengranat, Thonkalkgranat,	
Thiobenzol, syn. Thiobenzoylwasser-		Thonmangangranat, Thonmagnesia-	
stoff.		granat, s. unter Granat Bd. III,	
Thiobenzoylwasserstoff, syn. Sulfoben-		S, 682.	
zoylwasserstoff . . . . .	—	Thoneisensteine . . . . .	—
Thiobuttersäure, Thiobutyrylsäure . . . . .	—	Thonerde, syn. Aluminiumoxyd . . . . .	758
Thiocaprinaldin . . . . .	—	Thonerde, hallische, syn. Aluminit.	
Thiochronsäure . . . . .	736	Thonerde, reine, syn. Aluminit.	
Thiocinnol, syn. Sulfocinnamylwasser-		Thonerde, schwefelsaure, natürliche,	
stoff . . . . .	—	syn. Keramohalit.	
Thiocumol, Thiocumylwasserstoff . . . . .	—	Thonerdebeizen s. Alaunbeizen 2. Aufl.	
Thiocyanmetalle s. unter Schwefel-		Bd. I, S. 399.	
cyan Bd. VII, S. 466.		Thonerdehydrat . . . . .	—
Thiocyanwasserstoffsäure . . . . .	—	Thonerdesalze s. Aluminiumoxydsalze	
Thioformylsäure . . . . .	—	2. Aufl. Bd. I, S. 640.	
Thiofucusol . . . . .	—	Thongallen . . . . .	—
Thiofurfol, Thiofurfurol . . . . .	—	Thongyps . . . . .	—
Thiogen . . . . .	—	Thonkalkgranat, syn. Kalkthongranat	
Thiomelansäure . . . . .	—	(siehe Granat).	
Thionaphtalinsäure, Thionaphtyldi-		Thonkieselstein, syn. Thonquarz.	
thionsäure . . . . .	737	Thonmangangranat, syn. Spessartin.	
Thionaphtamsäure . . . . .	—	Thonmergel . . . . .	—
Thionessal, syn. Schwefelessal . . . . .	—	Thonporphyr, syn. Thonsteinporphyr.	
Thionige Säuren . . . . .	—	Thonquarz, Thonkieselstein . . . . .	—
Thionsäuren . . . . .	738	Thonschiefer, Phyllit, Phyllade . . . . .	759



	Seite
Glimmerthonschiefer . . . . .	759
Thonsteine . . . . .	760
Thonsteinporphyr, Thonporphyr, thonsteinartiger Porphyr . . . . .	—
Thonwaaren . . . . .	761
Porcellan . . . . .	763
Steinzeug . . . . .	791
Fayence:	
Feine Fayence, Englisches	
Steingut . . . . .	795
Die gemeine emailirte Fayence	798
Gemeines Töpfergeschirr . . . . .	800
Ziegelfabrication . . . . .	802
Tiegel . . . . .	813
Thorerde s. Thoriumoxyd.	
Thorerdesalze . . . . .	814
Thorine, syn. Thorerde . . . . .	815
Thorit, Wasserhaltendes Thorerdesilicat . . . . .	815
Thorium . . . . .	—
Thorium, Erkennung und Bestimmung . . . . .	816
Thoriumbromid . . . . .	—
Thoriumchlorid . . . . .	—
Thoriumerze . . . . .	817
Thoriumfluorid . . . . .	—
Thoriumoxyd, Thorerde . . . . .	—
Thoriumoxydhydrat . . . . .	818
Thoriumoxydsalze s. Thorerdesalze.	
Thoriumphosphoret . . . . .	—
Thoriumsulfuret . . . . .	—
Thränen . . . . .	—
Thänensteine . . . . .	—
Thran . . . . .	819
Thraulit . . . . .	820
Thridacium . . . . .	—
Thrombolith, Trombolith . . . . .	821
Thsing-hoa-liao . . . . .	—
Thuja, Lebensbaum . . . . .	—
Thujaöl . . . . .	822
Thujen, syn. Thujon.	
Thujetin und Thujetinsäure s. unter Thujin.	
Thujigenin . . . . .	823
Thujin . . . . .	—
Thujon . . . . .	825
Thulit . . . . .	—
Thumerstein, syn. Axinit.	
Thumit, syn. Axinit.	
Thuringit, Owenit . . . . .	—
Thymeid s. unter Thymoöl S. 827 und 828.	
Thymen . . . . .	—
Thymian s. Thymus.	
Thymianöl . . . . .	826
Thymianölcamphor syn. Thymol (siehe S. 829).	
Thymin . . . . .	827
Thyminschwefelsäure, syn. Sulfothyminsäure (s. unter Thymol, Abkömmlinge S. 834).	
Thymoöl . . . . .	—
Thymoölamid s. unter Thymoöl S. 828.	
Thymoölol s. unter Thymoöl S. 828.	

	Seite
Thymoölsäure s. unter Thymoöl S. 828.	
Thymol, Thymyloxydhydrat, Thymylhydrat, Thymylsäure, Thymianölstearopten, Thymianölcamphor . . . . .	829
Abkömmlinge des Thymols.	
Bromthymol:	
Pentabromthymol, Fünffachgebromtes Thymol . . . . .	831
Chlorthymol:	
1. Trithymol, Dreifach-gechlortes Thymol . . . . .	832
2. Pentachlorthymol, Fünffach-Chlorthymol, Fünffach-gechlortes Thymol . . . . .	—
Nitrothyminsäuren:	
Nitrothymole . . . . .	833
1. Dinitrothyminsäure, Dinitrothymol . . . . .	—
2. Trinitrothyminsäure, Trinitrothymol . . . . .	—
Sulfothyminsäure:	
Thymolschwefelsäure . . . . .	834
Sulfacetothyminsäure:	
Thymoleessigschwefelsäure . . . . .	—
Thymoleessigschwefelsäure s. unter Thymol, Abkömmlinge, S. 834.	
Thymolschwefelsäure s. unter Thymol, Abkömmlinge, S. 834.	
Thymotinsäure . . . . .	—
Thymoyl . . . . .	835
Thymus . . . . .	—
Thymusdrüse . . . . .	836
Thymyl . . . . .	837
Thymylhydrat, syn. Thymylwasserstoff.	
Thymyloxydhydrat, syn. Thymol (siehe S. 829).	
Thymylwasserstoff . . . . .	—
Ticunasgift . . . . .	—
Tiefschwefelsäure . . . . .	—
Tiegel . . . . .	—
Tiemannit, syn. Selenquecksilber.	
Tigererz . . . . .	840
Tilkerodit, syn. Selenkobaltblei.	
Tillandsia . . . . .	—
Timazit . . . . .	841
Tinctur . . . . .	—
Tinctura antimonii acris seu tartarisata . . . . .	—
Tinctura antimonii Jacobi . . . . .	—
Tinctura kalina s. Kalitinctur . . . . .	—
Tinctura Martis s. Eisentincturen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 645.	
Tinctura sulphuris volatilis . . . . .	—
Tinctura veneris volatilis, flüchtige Kupfertinctur . . . . .	—
Tincturen . . . . .	—
Tinkal, syn. Borax, natürlicher.	
Tinkalcit, Boraxkalk . . . . .	844
Tinte, syn. Dinte (s. 2. Aufl. Bd. II, 3. S. 470).	
Tirolit, Kupferschaum, Kupapbrit, prismatischer Euchlorglimmer, prismatischer Euchlormalachit, Copper Froth . . . . .	—



	Seite		Seite
Titan, Titanium . . . . .	844	Titansäures Kali. Neutrales	
Titan, Erkennung und Bestimmung	845	Salz . . . . .	867
Bestimmung des Titanoxyds	846	Titansäures Natron. Neutrales	
Bestimmung der Titansäure . . .	—	Salz . . . . .	—
<u>Titanbromid . . . . .</u>	<u>852</u>	<u>Titansäure Zirkonerde . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>Titanerit . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>Titanoxydul s. unter Titanoxyde S. 860.</u>	
<u>Titanchloride . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>Titanphosphid s. Phosphormetalle</u>	
<u>Titansesquichlorid:</u>		<u>Bd. VI, S. 296.</u>	
<u>  Anderthalb-Chlortitan . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>Titanroheisen, Titanstahl . . . . .</u>	<u>868</u>
<u>Titanchlorid:</u>		<u>Titansäure und Titansäure Salze s.</u>	
<u>  Titanbichlorid, Titansuperechlorid,</u>		<u>  unter Titanoxyde S. 862.</u>	
<u>  Zweifach-Chlortitan . . . . .</u>	<u>853</u>	<u>Titansand . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>Titanchlorid-Ammoniak . . . . .</u>	<u>854</u>	<u>Titanschörl, syn. Titanit und Rutil.</u>	
<u>Titanchlorid-Cyanchlorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>Titanschörl, blättriger, syn. Rutil.</u>	
<u>Titanchlorid-Cyanwasserstoff . . . . .</u>	<u>855</u>	<u>Titanspath, syn. Titanit.</u>	
<u>Titanchlorid - Phosphorwasserstoff . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>Titanstickstoff-Cyantitan . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>Titanchlorid - Schwefelchlorür . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>Titanstahl s. Titanroheisen.</u>	
<u>Titaneisen, syn. Titaneisenerz.</u>		<u>Titansulfid . . . . .</u>	<u>869</u>
<u>Titaneisenerz, Titaneisen, Titanerz,</u>		<u>Tithonicität . . . . .</u>	<u>870</u>
<u>  Titaneisenstein, Mänakeisenstein,</u>		<u>Tithonometer . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Mänakan, Mänakanit, Eisentitan,</u>		<u>Titiren . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Kibdelophan, Hystatit, Ilmenit, Wa-</u>		<u>Titirmethode . . . . .</u>	<u>871</u>
<u>  shingtonit, Crichtonit, Titaneisen</u>		<u>  Die Instrumente . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  aus Gastein, axotomes Eisenerz,</u>		<u>    Ab- und Zuflussbüretten . . . . .</u>	<u>872</u>
<u>  Schwarztitanerz, Craitonite . . . . .</u>	<u>856</u>	<u>  Allgemeine Methoden . . . . .</u>	<u>875</u>
<u>Titaneisensand s. Titaneisenerz.</u>		<u>    Analysiren ohne Gewichte . . . . .</u>	<u>876</u>
<u>Titaneisenstein s. Titaneisenerz.</u>		<u>  Specielle Methoden . . . . .</u>	<u>877</u>
<u>Titanerz s. Titaneisenerz.</u>		<u>    I. Sättigungsanalysen . . . . .</u>	<u>878</u>
<u>Titanerz, octaëdrisches, syn. Pyro-</u>		<u>      Bestimmung von gebundenem</u>	
<u>  chlor.</u>		<u>      Kali . . . . .</u>	<u>879</u>
<u>Titanerz, peritomes, syn. Rutil.</u>		<u>      Kohlensäure-Bestimmung . . . . .</u>	<u>880</u>
<u>Titanerz, prismatisches, syn. Titanit.</u>		<u>    II. Oxydationsanalysen . . . . .</u>	<u>881</u>
<u>Titanerz, pyramidales, syn. Anatas.</u>		<u>      1. Chamäleon gegen Eisen-</u>	
<u>Titanerze . . . . .</u>	<u>857</u>	<u>      oxydul . . . . .</u>	<u>882</u>
<u>Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>      2. Chromsäure gegen Eisen-</u>	
<u>Titanfluorwasserstoff . . . . .</u>	<u>858</u>	<u>      oxydul . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Ammonium-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>      3. Jod gegen unterschweflig-</u>	
<u>  Blei-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>      saures Natron . . . . .</u>	<u>884</u>
<u>  Calcium-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>      4. Jod gegen arsenigsaures</u>	
<u>  Eisen-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>      Natron . . . . .</u>	<u>887</u>
<u>  Kalium-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>    III. Fällungsanalysen . . . . .</u>	<u>888</u>
<u>  Kupfer-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>  Alphabetische Aufstellung der Pa-</u>	
<u>  Magnesium-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>859</u>	<u>  rallelmethode für volumetri-</u>	
<u>  Natrium-Titanfluorid . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>  sche Bestimmungen . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>Titangranat, Rutilit . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>    Ammoniak, freies . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>Titangrün . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>    Ammoniak, kohlensaures . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>Titanit, Sphen, prismatisches Titan-</u>		<u>    Ammoniak, freies und kohlen-</u>	
<u>  erz, Gelb- und Braun-Menakerz,</u>		<u>    saures . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Titanspath, Titanschörl, Lederit,</u>		<u>    Ammoniak, gebundenes . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Grenoughit, Greenovit, Piktit, Spi-</u>		<u>    Antimonoxyd . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  nellen, Brunon . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>    Arsenige Säure . . . . .</u>	<u>889</u>
<u>Titannitret s. Titannitrid, syn. Stick-</u>		<u>    Baryt . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  stofftitan (s. unter Stickstoffmetalle</u>		<u>    Blei . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Bd. VIII, S. 303).</u>		<u>    Braunstein . . . . .</u>	<u>890</u>
<u>Titan-Olivin . . . . .</u>	<u>860</u>	<u>    Brom . . . . .</u>	<u>891</u>
<u>Titanoxyde . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>    Bromsäure . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Titanoxydul . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>    Ceroxyd . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Titanoxyd:</u>		<u>    Chlor . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>    Titansesquioxhydul . . . . .</u>	<u>861</u>	<u>    Chromsäure . . . . .</u>	<u>892</u>
<u>  Titansäure:</u>		<u>    Cyan . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>    Titanoxyd . . . . .</u>	<u>862</u>	<u>    Eisen . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Titansäure Salze . . . . .</u>	<u>866</u>	<u>    Ferridcyankalium . . . . .</u>	<u>—</u>
<u>  Titansäures Eisenoxyd . . . . .</u>	<u>—</u>	<u>    Ferrocyankalium . . . . .</u>	<u>—</u>
		<u>    Harnstoff . . . . .</u>	<u>893</u>



	Seite		Seite
Jod . . . . .	893	Tolubarz . . . . .	899
Kali . . . . .	—	Toluid . . . . .	—
Kalk . . . . .	894	Toluidchlorür . . . . .	—
Kleesäure . . . . .	—	Toluidin, Benzylamin, Toluyllamin . . . . .	—
Kohlensäure . . . . .	—	Chlorwasserstoffsäures Tolui-	
Kupferoxyd . . . . .	—	din . . . . .	901
Magnesia . . . . .	—	Chlorwasserstoffsäures Tolui-	
Manganhyperoxyd, s. Braun-		din-Goldchlorid . . . . .	—
stein S. 890.		Chlorwasserstoffsäures Tolui-	
Ozon . . . . .	—	din-Platinchlorid . . . . .	—
Phosphorsäure . . . . .	—	Oxalsäures Toluidin, saures	—
Quecksilber . . . . .	895	schwefelsäures Toluidin . . . . .	902
Quecksilberoxyd . . . . .	—	Phosphorsaures, salpetersaures	
Salpetersäure . . . . .	—	und schwefligsaures Toluidin	—
Schwefelsäure, gebundene . . . . .	—	Abkömmlinge des Toluidins:	
Schwefelwasserstoff . . . . .	—	Aethyltoluidin . . . . .	—
Schweflige Säure . . . . .	896	Diäthyltoluidin . . . . .	—
Silber . . . . .	—	Triäthyltoluenummoniumoxyd-	
Strontian . . . . .	—	hydrat:	
Thonerde . . . . .	—	Triäthylbenzylammoniumoxyd-	
Traubenzucker . . . . .	—	hydrat . . . . .	—
Unterchlorigsäure Salze . . . . .	—	Triäthyltoluenummoniumchlo-	
Unterschweflige Säure . . . . .	—	rür-Platinchlorid . . . . .	903
Uranoxyd . . . . .	—	Metoluidin . . . . .	—
Weinsteinsäure . . . . .	—	Nitrotoluidin . . . . .	—
Zink . . . . .	—	Toluidschwefelsäure, syn. Toluol-	
Zinn . . . . .	—	schwefelsäure.	
Tiza . . . . .	897	Toluin . . . . .	—
Todtenkopf . . . . .	—	Toluol, Tolin, Tolidwasserstoff, Toluin,	
Todtes Meer . . . . .	—	Benzylwasserstoff, Toluenumwasser-	
Töden des Quecksilbers, syn. Ex-		stoff, Toluol, Benzoöl, Retinnaphtha,	
tinction (s. 2. Aufl. Bd. II, 3,		Dracyl . . . . .	904
S. 977).		Abkömmlinge des Toluols.	
Töpferthon s. Thon.		Chlortoluole:	
Tolen . . . . .	—	Monochlortoluol oder Benzyl-	
Tolid . . . . .	—	chlorür . . . . .	906
Tolidwasserstoff, syn. Toluol (s. S. 903.)		Chlorwasserstoff-Trichlortoluol	907
Tolin, syn. Toluol (s. S. 903).		Trichlorwasserstoff-Pentachlor-	
Tollkirschenöl . . . . .	—	toluol . . . . .	—
Toluaminsäure, Oxytoluaminsäure,		Hexachlortoluol . . . . .	—
Amidotoluylsäure, Tolalanin . . . . .	—	Nitrotoluol:	
Chlorwasserstoffsäure Tolua-		Mononitrotoluol . . . . .	—
minsäure . . . . .	898	Thiotoluolsäure . . . . .	908
Chlorwasserstoffsäures Tolua-		Thiotoluolsaurer Baryt . . . . .	—
minsäure-Platinchlorid . . . . .	—	Thiotoluolsäures Kali . . . . .	—
Jodwasserstoffsäure Toluamin-		Thiotoluolsäures Natron . . . . .	909
säure . . . . .	—	Binitrotoluol . . . . .	—
Diazotoluyl - Amidotoluylsäure	—	Oxytolsäure . . . . .	—
Tolubalsam, Balsam de Tolu (s. d.		Oxytolsaurer Baryt . . . . .	910
Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 623).		Oxytolsäures Kali . . . . .	—
Tolubalsamöl . . . . .	899	Oxytolsaurer Kalk . . . . .	—
Toluol . . . . .	—	Oxytolsäures Natron . . . . .	—
Toluenyl . . . . .	—	Oxytolsäures Silberoxyd . . . . .	—
Toluenylalkohol, syn. Benzylalkohol		Toluolsäure, syn. Toluylsäure.	
(s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 950).		Toluolschwefelsäure, Sulfotoluolsäure,	
Toluenylchlorür, syn. Benzylchlorür.		Toluidschwefelsäure . . . . .	—
Toluenylcyanür, syn. Benzylcyanür		Toluenitril, syn. Benzylcyanür (s. un-	
(s. unter Benzylchlorür 2. Aufl.		ter Benzylchlorür 2. Aufl. Bd. II,	
Bd. II, 1, S. 952).		1, S. 952)	
Toluenylwasserstoff, syn. Toluol.		Toluosalicyl, Tolusalicyl . . . . .	911
Tolueugenyl, syn. Toluylsäure-Euge-		Tolursäure, Toluglycinsäure, Glyco-	
nylsäure . . . . .	—	colltoluylsäure . . . . .	—
Toluglycinsäure, syn. Tolursäure (siehe		Tolursaurer Baryt . . . . .	912
S. 911).		Tolursaurer Kalk . . . . .	—



	Seite		Seite
Tolursäures Natron . . . . .	912	Torbanehillkohle, Torbanehill-Mine- ral, syn. Bogheadkohle (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 254).	
Tolursäures Silberoxyd . . . . .	—	Torbanit, Bitumenit, Torbanehill- Kohle, Bogheadkohle . . . . .	924
Toluyal . . . . .	—	Torberit, syn. Chalkolith.	—
Toluyaldehyd, Toluylwasserstoff . . . . .	—	Torf . . . . .	—
Toluyalkohol . . . . .	—	Torflinte . . . . .	969
Toluyamin, syn. Toluidin S. 899.		Torferde, syn. Staubtorf, s. unter Torf S. 935.	
Toluy-Ammoniak, syn. Toluidin.		Torfarze s. unter Torf S. 936.	
Toluychlorid, Toluyssäurechlorid . . . . .	913	Torfhumus s. unter Torf S. 937.	
Toluylendiamin . . . . .	—	Torfkohle . . . . .	970
Toluylsäure, Toluolsäure . . . . .	—	Torfinos, syn. Sphagnum (s. Bd. VIII, S. 92 und unter Torf).	
Toluylsäure Salze . . . . .	915	Torfoxykrensäure s. unter Humus Bd. III, S. 923 und unter Torf S. 938.	
Toluylsäures Aethyloxyd . . . . .	—	Torfspeckkohle s. unter Torf S. 935.	
Toluylsaurer Baryt . . . . .	—	Torfsqueilsäure s. unter Humus Bd. Torfsäure III, S. 938 und unter Torfsatzsäure Torf S. 938.	
Toluylsäures Kupferoxyd . . . . .	—	Torgummi . . . . .	—
Toluylsäures Phenylloxyd . . . . .	—	Tormentilla . . . . .	—
Toluylsäures Silberoxyd . . . . .	—	Torpedo . . . . .	—
Abkömmlinge der Toluylsäure:		Torrefacto, Tostio, Rosten . . . . .	—
Jodtoluylsäure . . . . .	—	Torrellit . . . . .	—
Nitrotoluylsäure . . . . .	916	Torricelli'sche Leere . . . . .	971
Nitrotoluylsäures Aethyloxyd . . . . .	—	Tostion, syn. Röstung od. Torrefaction.	
Nitrotoluylsäures Ammonium- oxyd . . . . .	—	Touloucouna-Oel Tulucuna-Oel, syn. Carapaöl (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 786).	
Nitrotoluylsaurer Baryt . . . . .	—	Toulouronöl . . . . .	—
Nitrotoluylsäures Kali . . . . .	—	Tourmantöle . . . . .	—
Nitrotoluylsaurer Kalk . . . . .	—	Tournesol, blauer, syn. Lackmus.	
Nitrotoluylsäures Methyloxyd . . . . .	—	Trachydolerit . . . . .	—
Nitrotoluylsäures Silberoxyd . . . . .	—	Trachit . . . . .	—
Binotrotoluylsäure . . . . .	917	Traganth, Traganthgummi . . . . .	972
Anhang . . . . .	—	a. Blättertraganth . . . . .	—
Alphatoluylsäure . . . . .	—	b. Wurmtraganth . . . . .	—
Salicyl-Toluylsäure:		c. Syrischer Traganth . . . . .	—
Salicylsäure-Toluylsäure-Anhy- drid . . . . .	919	Traganthin s. S. 973.	
Tolyl . . . . .	—	Traganthschleim s. S. 972.	
Tolylalkohol, syn. Benzylalkohol (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 950).		Traganthstoff s. S. 973.	
Tolylchlorür, syn. Benzylchlorür (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 952).		Tragopogon . . . . .	974
Tolylloxyd, syn. Benzyläther (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 949).		Transmutation s. unter Alchemie Bd. I, S. 410.	
Tolylloxydhydrat, syn. Benzylalkohol.		Transpiration . . . . .	—
Tomback . . . . .	—	Transsudation, Transsudate . . . . .	976
Tombak, weisser, syn. Weisskupfer oder Arsenkupfer, s. unter Kupfer- legierungen Bd. IV, S. 726.		Trapa natans . . . . .	979
Tombazit, tombaciner Markasit . . . . .	920	Trapp . . . . .	—
Tomellin . . . . .	921	Trappeisenerz, syn. Isarin.	
Tomosit . . . . .	—	Trass . . . . .	980
Tonkabohnen . . . . .	—	Trauben s. Weintrauben.	
Tonkabohnencamphor, Tonkacam- phor, syn. Cumarin (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 236).		Traubenblei . . . . .	—
Tonkabohnenstearopten s. Tonkaboh- nencamphor.		Traubenerz, syn. Traubenblei.	
Tonkasäure . . . . .	—	Traubenkerne s. Weintraubenkerne.	
Tonkastearopten, syn. Cumarin.		Traubenkirsche . . . . .	—
Topas prismatischer, Topas sächsi- scher, Chrysolith, Phengit, Physa- lith, Pyrophysalith, Topas . . . . .	—	Traubenkraut, mexikanisches, syn. Chenopodium Ambrosioides (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 964).	
Topasfels . . . . .	923	Traubenquarz . . . . .	—
Topazolith . . . . .	—	Traubensäure, Vogesensäure, Para- weinsäure, Metamorphische Wein- säure, Weinsteinsäure . . . . .	—
Topfstein, Schneidestein, Giftstein, Weichstein, Ofenstein, Lawezstein . . . . .	—		
Topinambour, Erdbirn . . . . .	—		

	Seite		Seite
Die rechtsdrehende Traubensäure	984	Traubensaure-Natron-Arsenige Säure . . . . .	993
Die linksdrehende Traubensäure	—	Traubensaures - Natron - Borsäure-Kali . . . . .	—
Antiweinsaures Ammoniumoxyd . . . . .	985	Traubensaures Natron-Kali . . . . .	—
Antiweinsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd . . . . .	—	Traubensaures Natron-Kupferoxyd, basisches . . . . .	994
Antiweinsaures Antimonoxyd-Kali . . . . .	—	Traubensaures Nickeloxydul . . . . .	—
Antiweinsaurer Kalk . . . . .	986	Traubensaures Nickeloxyd-Ammoniumoxyd . . . . .	—
Antiweinsaures Natron-Ammoniumoxyd . . . . .	—	Traubensaures Quecksilberoxydul . . . . .	—
Antiweinsaures Natron-Kali . . . . .	—	Traubensaures Silberoxyd . . . . .	995
Traubensaure Salze . . . . .	—	Traubensaurer Strontian . . . . .	—
Traubensaures Aethyloxyd . . . . .	987	Traubensaures Thalliumoxyd . . . . .	—
Traubensaures Aethyloxyd, saures, Aethertraubensäure	—	Traubensaures Zinkoxyd . . . . .	—
Traubensaures Ammoniumoxyd		Traubensaures Zinnoxidul . . . . .	—
1. neutrales . . . . .	—	<u>Traubenzucker, Krümelzucker, Glucose, Glycose, Obstzucker, Honigzucker, Stärkezucker, Harnzucker, Lumpenzucker, Rechts - Glucose, Fruchtzucker . . . . .</u>	—
2. Zweifach-saures Salz . . . . .	—	<u>I. Zersetzungen des Traubenzuckers:</u>	
Traubensäure-Arsenige Säure-Ammoniumoxyd . . . . .	988	1) Durch Hitze . . . . .	1002
Traubensaures Antimonoxyd . . . . .	—	2) Durch Sauerstoff . . . . .	—
Traubensaures Antimonoxyd-Kali . . . . .	—	3) Durch Salpetersäure . . . . .	1004
Traubensaurer Baryt, neutraler		4) Durch Schwefelsäure . . . . .	—
Traubensaures Bleioxyd . . . . .	989	5) Durch Phosphorsäure . . . . .	—
Traubensaures Ceroxydul . . . . .	—	6) Durch Jodsäure . . . . .	—
Traubensaures Chromoxyd . . . . .	—	7) Durch Arsen . . . . .	—
Traubensaures Eisenoxyd . . . . .	—	8) Durch Chlor . . . . .	—
Traubensaures Eisenoxydul . . . . .	—	9) Durch Zinnchlorid . . . . .	—
Traubensaures Kadmiumoxyd . . . . .	—	10) Durch Jod . . . . .	—
Traubensaures Kali:		11) Durch Alkalien . . . . .	1005
1) Neutrales Salz . . . . .	990	12) Durch Ammoniakgas . . . . .	—
2) Saures Salz . . . . .	—	13) Durch Natriumamalgam . . . . .	—
Traubensaures Kali - Ammoniumoxyd . . . . .	—	14) Durch salpetersaures Kobaltoxydul . . . . .	1006
Traubensäure - Kali - Arsenige Säure . . . . .	—	15) Durch Indigo . . . . .	—
Traubensaure Kali - Borsäure . . . . .	—	16) Durch Ochsen-galle . . . . .	—
Traubensaures Kali - Chromoxyd s. Traubensaures Chromoxyd.		17) Durch Fermente . . . . .	—
Traubensaures Kali-Eisenoxyd . . . . .	—	<u>II. Verbindungen des Traubenzuckers:</u>	
Traubensaurer Kalk . . . . .	—	1) Mit Basen und Salzen . . . . .	1007
Traubensaures Kobaltoxydul . . . . .	—	1) Traubenzucker Baryt . . . . .	—
Traubensaures Kobaltoxydul-Kali . . . . .	991	2) Basische Verbindung . . . . .	1008
Traubensaures Kupferoxyd . . . . .	—	Traubenzucker-Bleioxyd . . . . .	—
Traubensaures Kupferoxyd-Kali . . . . .	—	Traubenzucker-Kali . . . . .	—
Traubensaures Kupferoxydul . . . . .	—	Traubenzucker-Kalk . . . . .	—
Traubensaure Magnesia . . . . .	992	Traubenzucker-Natron . . . . .	1009
Traubensaures Magnesia-Kali . . . . .	—	Traubenzucker - Chlornatrium . . . . .	—
Traubensaures Manganoxudul . . . . .	—	Traubenzucker-Borax . . . . .	—
Traubensaures Methyloxyd; Traubensäure-Holzgeistäther	—	2) Mit Säuren u. Alkoholen: 1010	
Traubensaures Methyloxyd, saures, Methyloxydtraubensäure oder Methylentraubensäure	993	Traubenzucker - Benzoësäure, Glucobenzoësäure, Dibenzoylglucose, Benzoësäure-Glucosid . . . . .	1011
Traubensaures Natron:		Traubenzucker - Bernsteinsäure, Glucosuccinylsäure, Glucobernsteinsäure . . . . .	—
1) Neutrales Salz . . . . .	—	Traubenzucker-Buttersäure, Dibutyrylglucose, Buttersäure-Glucosid . . . . .	—
2) Saures Salz . . . . .	—		
Traubensaures Natron-Ammoniumoxyd . . . . .	—		



	Seite		Seite
Traubenzucker - Citronsäure, Glucohexacitronsäure . . .	1011	Tripelsalze . . . . .	1028
Traubenzucker - Essigsäure, Hexacetglucose, Essigsäure- Glucosid . . . . .	—	Tripelschiefer, syn. Polirschiefer.	
Traubenzucker - Phosphorsäure	1012	Triphan, syn. Spodumen.	
Traubenzucker - Schwefelsäure, Glucotetraschwefelsäure . .	—	Triphanspath, axotomer, syn. Preh- nit.	
Traubenzucker - Stearinsäure, Distearylglucose, Stearinsäure- Glucosid . . . . .	—	Triphanspath, prismatischer, syn. Spo- dumen.	
<u>Traubenzucker - Vierfach- Weinsäure, Glucotetrawein- säure . . . . .</u>	1013	Triphylin, Triphyllin . . . . .	1029
<u>Traubenzucker-Weinsäure, Glu- cobiweinsäure . . . . .</u>	—	Triplit, Eisenpecherz, Phosphorman- gan, phosphorsaures Mangan . .	—
<u>Aethyl-Traubenzucker, Aethyl- Glucose, Aethyl-Saccharid . .</u>	—	Tripoklas, syn. Thomsonit.	
Anhang . . . . .	1015	Tripoleene . . . . .	1030
<u>Maltose:</u>		Triteistes, syn. Plinian . . . . .	—
Malzzucker, Malzfruchtzucker, Malzglucose . . . . .	—	Trithionsäure . . . . .	—
<u>Levulose:</u>		Tricitin . . . . .	1031
Links-drehender Fruchtzucker, Links-Glucose, Fruchtzucker, Schleimzucker . . . . .	1016	Triticum . . . . .	—
<u>Traubenzuckerschweifelsäure, Trauben- zuckerweinsäure u. a. m., s. unter Traubenzucker S. 1013.</u>		Tritomit . . . . .	—
Traumaticin . . . . .	1017	Tritoxyd . . . . .	—
Traversellit . . . . .	—	Trityl, Tritylamin, syn. mit Propyl und Propylamin.	
Travertino . . . . .	1018	Tritylalkohol, Trithylhydrat, syn. mit Propylalkohol.	
Treber, Träger . . . . .	—	Tritylen, syn. Propylen.	
Treenium . . . . .	1019	Trityl . . . . .	1031
Trehala, Tricala . . . . .	—	Trochisci s. unter Tabulae S. 465.	
Trehalose . . . . .	—	Trockenapparate . . . . .	—
Treibarbeit, Treiben . . . . .	1021	Trockenfett, Trockenöl . . . . .	1032
Treibblei, Reichblei . . . . .	—	Trockenmoder, Trockenfäule, s. unter Holz Bd. III, S. 887.	
Treiben s. unter Abtreiben 2. Aufl. Bd. I, S. 54.		Trogapparate . . . . .	—
Treibhut . . . . .	—	Trombolith, s. Thrombolith.	
Treibmergel s. unter Treibherd.		Trona, Tronasalz, natürliches Mine- ralalkali, Anderthalb-kohlensaures Natron, prismatoidisches Tronasalz, Urao . . . . .	—
Treiböfen, Treibherd . . . . .	—	Troostit . . . . .	—
Treibschwefel, syn. Rohschwefel.		Tropaeolum . . . . .	1033
Tremella . . . . .	1022	Tropaeolsäure s. unter Tropaeolum.	
Tremenheerit . . . . .	—	Tropfen . . . . .	—
Tremolit, syn. Grammatit, s. unter Hornblende Bd. III, S. 914.		Tropfglas . . . . .	1035
Trestern . . . . .	—	Tropfsteine, syn. Stalagmiten und Sta- laktiten (s. Bd. VIII, S. 186).	
Tricala, syn. Trehala.		Trüffel, . . . . .	—
Trichalcit . . . . .	—	Trümmererz . . . . .	1037
Trichopyrit, syn. Haarkies (Millerit).		Tscheffkinit, Tschewkinit . . . . .	—
Trichter . . . . .	—	Tschen . . . . .	—
Tridacium s. Thridacium.		Tschermigit, Ammoniak-Alaun, Am- monia-Alaun . . . . .	—
Trifolium . . . . .	1026	Tschornosem, syn. Schwarzerde (s. d. Art. Bd. VII, S. 402).	
Trigensäure . . . . .	1027	Tse-hong . . . . .	1038
Triglochin . . . . .	—	Tsing-lien . . . . .	—
Trigonella . . . . .	—	Tuber cibarium, syn. Trüffel (s. d. Art. S. 1035).	
Triklasit, syn. Fahlnit.		Tuberkeln . . . . .	—
Trimorphie, Trimorphismus . . . .	1028	Tubulatur oder Tubulus . . . . .	1040
Trinacrit . . . . .	—	Türkis, orientalischer Türkis . . .	1041
Trioxypotein . . . . .	—	Türkischroth, Adrianopelroth, s. un- ter Rothfärberei Bd. VI, S. 895.	
Tripel . . . . .	—	Tuesit . . . . .	—
Tripelkalk, Tripelkalkstein . . . .	—	Tufait . . . . .	—
		Tuffe . . . . .	—
		Tuffkalk s. Kalktuff.	
		Tuffstein . . . . .	1042



Seite	Seite
Tufftripel, syn. Kieseltuff oder Kiesel- sinter (s. Bd. IV, S. 351).	Turpethwurzel, Turbithwurzel . . . 1047
Tuggkadaharz, Kauharz, s. Spänka- da Bd. VIII, S. 72.	Turrit, syn. Rutil.
Tula-Ackersäure . . . . . 1042	Tusche, chinesische . . . . . —
Tulicunaöl oder Tallicoonaöl, syn. Ca- rapa-Oel (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 786).	Tussilago . . . . . 1049
<u>Tulpenbaum . . . . . —</u>	Tutia alexandrina, syn. Cadmia for- nacum (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 619).
<u>Tulpenbaum bitter, syn. Liriodendrin</u> <u>(s. Bd. IV, S. 927).</u>	<u>Tutenkalk, Tutenmergel, syn. Tuten-</u> <u>kalk oder Duttenkalk (s. 2. Aufl.</u> <u>Bd. II, 3, S. 534).</u>
Tulucunin . . . . . —	Typen s. unter Theorie S. 674.
Tungstein, syn. Scheelit.	Typha . . . . . —
Tungsteinmetall, Tungsteinoxid, Tungsteinsäure, u. s. w., syn. Wolf- rammetall, Wolframoxyd, Wolfram- säure u. s. w.	Typoskop, Musterzeiger . . . . . —
<u>Tunicin . . . . . 1043</u>	Tyrit . . . . . —
<u>Turbith s. Turpeth.</u>	Tyrolererde, syn. grüne Erde, oder veroneser Erde (s. Grünerde Bd. III, S. 709).
<u>Turf, syn. für Torf.</u>	<u>Tyrolergrün, syn. Berggrün (s. Bd.</u> <u>II, 1, S. 963).</u>
<u>Turfol . . . . . —</u>	Tyrolit, syn. Tirolit . . . . . 1050
<u>Turgit . . . . . —</u>	Tyrosin . . . . . —
<u>Turmalin, Schörl, rhomboëdrischer</u> <u>Turmalin, Aschenzieher, Siberit,</u> <u>Daourit, Aphricit, Achroit, Apyrit,</u> <u>Rubellit, Indikolith, Picotit, Stangen-</u> <u>und Graupenschörl, elektrischer</u> <u>Schörl, Stangenstein, krystallisirter</u> <u>Lepidolith . . . . . 1044</u>	<u>Tyrosin-Baryt . . . . . 1054</u>
<u>Turmalin, künstlicher . . . . . 1046</u>	<u>Tyrosin-Kalk . . . . . —</u>
<u>Turmalinfels, Turmalinschiefer,</u> <u>Schörlfels, Schörlschiefer . . . . . —</u>	<u>Tyrosin-Natron . . . . . —</u>
<u>Turmerie . . . . . —</u>	<u>Tyrosin-Silber . . . . . —</u>
<u>Turnbull's Blau . . . . . —</u>	<u>Chlorwasserstoffsäures Tyrosin . . . . . —</u>
<u>Turnerit, Spinther, Pictit . . . . . —</u>	<u>Salpetersäures Tyrosin . . . . . —</u>
<u>Turner's Gelb, Patentgelb, Mineral-</u> <u>gelb, Englischgelb . . . . . —</u>	<u>Schwefelsäures Tyrosin . . . . . 1055</u>
Turpeth, Turbith . . . . . 1047	Abkömmlinge von Tyrosin . . . . . —
Turpeth, natürlicher, syn. Quecksil- berhornerz.	Dibromtyrosin . . . . . —
	Bromwasserstoffsäures Dibrom- tyrosin . . . . . —
	Nitrotyrosin . . . . . —
	Dinitrotyrosin . . . . . 1056
	Erythrosin . . . . . 1057
	<u>Tyrosin-Schwefelsäure . . . . . —</u>
	Tzinacancuittaquahuitt, syn. Sonara- gummi (s. Bd. VIII, S. 62).

# V e r z e i c h n i s s

## der Druckfehler des achten Bandes.

Seite	33	Zeile	12	von unten	lies	Luna	statt	Lunas.
„	232	„	7	„	„	„	Mörnsheim	statt Monheim.
„	—	„	8	„	„	„	Cirin	statt Cisin.
„	805	„	22	„	oben	„	$V_3 N$	„ $V N_3$ .
„	358	„	10	„	unten	„	$C_{42}H_{28}N_2O_{14}$	statt $C_{42}H_{28}NO_{14}$ .
„	450	„	17	„	oben	„	löst sich leicht,	„ löst sich nicht.
„	589	„	20	„	„	ist	<i>Fe.</i>	zu streichen.
„	710	„	5	von unten	lies	0,55596	statt	05,5596.
„	805	„	23	„	oben	zu setzen:	gezeigt; Röhren . .	statt gezeigt Röhren;
„	896	fehlt am Schluss des Artikels Titrimethode die Chiffer <i>Mr.</i>						
„	919	Art. Tomback Zeile 5 von oben lies gewisse statt gewiss.						

## Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im achten Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

---

Professor Dr. Bromeis in Marburg	bezeichnet:	<i>Br.</i>
Professor Dr. Carius in Heidelberg	"	<i>C.</i>
Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	"	<i>Fz.</i>
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	"	<i>G.-B.</i>
Dr. Grimm in Offenbach	"	<i>Gr.</i>
Dr. Hallwachs in Hannover	"	<i>Hl.</i>
Professor Dr. Holtzmann in Stuttgart	"	<i>Hz.</i>
Professor Dr. Kenngott in Zürich	"	<i>K.</i>
Professor Dr. H. Kolbe in Marburg	"	<i>H. K.</i>
Dr. Lautemann in Marburg	"	<i>L.</i>
Med.-Rath Dr. Mohr in Coblenz	"	<i>Mr.</i>
Med.-Rath Professor Dr. Otto in Braunschweig	"	<i>O.</i>
Professor Dr. Strecker in Tübingen	"	<i>A. S.</i>
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	"	<i>V.</i>
Dr. Volhard in München	"	<i>V.</i>
Apotheker Weppen in Markoldendorf	"	<i>Wp.</i>
Adjunct Dr. Zöller in München	"	<i>Z.</i>

---





Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

**Andriessen, Dr. Adolph, Lehrbuch der unorganischen Chemie** für Schulen. Mit 109 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

**Blum, Wilhelm, Natürliche und künstliche Mineralwasser.** Mit 17 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

**Bolley, Prof. Dr. P., Handbuch der chemischen Technologie.** In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet. Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend. Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen sind:

**Ersten Bandes erste Gruppe: Die chemische Technologie des Wassers.** Von Prof. Dr. Bolley. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.

**Ersten Bandes zweite Gruppe: Das Beleuchtungswesen.** Von Prof. Dr. Bolley.

**Erste Hälfte: Kerzen-, Lampen- und electriche Beleuchtung.** Von Dr. P. Bolley und Dr. G. Wiedemann. Mit Kupfertafeln und 136 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

**Zweite Hälfte: Die Gasbeleuchtung aus verschiedenen Materialien.** Von Dr. P. Bolley. Mit 95 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

**Zweiten Bandes zweite Gruppe: Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.** Von Dr. Hugo Fleck. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

**Dritten Bandes erste Gruppe: Die Glasfabrikation.** Von Prof. W. Stein. Mit 238 in den Text eingedruckten Holzstichen.

Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

**Siebenter Band: Die Metallurgie.** Von Dr. C. Stölzel. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Mit 158 in den Text eingedruckten Holzstichen.

Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

**Buff, Prof. Dr. H., Kopp, Prof. Dr. H. und Zamminer, Prof. Dr. F., Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie.** Zugleich als erster Band zu Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Zweite Auflage. In zwei Abtheilungen. Erste Abtheilung: Physikalische Lehren; von H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer. Zweite Abtheilung: Theoretische Chemie, und Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften; von Hermann Kopp. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Preis der ersten Abtheilung 3 Thlr.; der zweiten Abtheilung 2 Thlr.

**Bunsen, Robert, Gasometrische Methoden.** Mit 60 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

———, **Tabellen zur Berechnung gasometrischer Analysen.** Besonderer Abdruck aus „Bunsen's gasometrischen Methoden“. Zum Gebrauche in den Laboratorien. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 10 Sgr.

**Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Fünfte sehr vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. geh. Preis 5 Thlr.

**Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und einem Vorwort von Justus v. Liebig. Elfte verbesserte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 5 Sgr.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

**Gorup-Besanez, Prof. Dr. E. F. von, Lehrbuch der Chemie für den Unterricht auf Universitäten und mit besonderer Berücksichtigung des Standpunktes studirender Mediciner. In drei Bänden. gr. 8. Fein Velinpap. geh.**

Erster Band: Anorganische Chemie. Mit 150 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 Thlr. 10 Sgr.

Zweiter Band: Organische Chemie. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 Thlr. 20 Sgr.

Dritter Band: Physiologische Chemie. Preis 3 Thlr. 15 Sgr.

———, **Tafeln zur Erläuterung der Typentheorie und der Ableitung der typischen Formeln organischer Verbindungen von den Typen. Mit erklärendem Text. gr. 8. Fein Velinpap. geh.** Preis 15 Sgr.

**Gottlieb, D. J., Lehrbuch der reinen und technischen Chemie. Zum Gebrauche an Real- und Gewerbeschulen, Lyceen, Gymnasien etc. und zum Selbstunterricht. Zweite verbesserte Auflage. Mit 252 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.** Preis 2 Thlr. 8 Sgr.

**Hasselt, Prof. Dr. A. W. M. van, Handbuch der Giftlehre für Chemiker, Aerzte, Apotheker und Gerichtspersonen. Aus dem Holländischen nach der zweiten Auflage frei bearbeitet und mit Zusätzen versehen von Prof. Dr. J. B. Henkel. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. In zwei Theilen.**

Erster Theil: Allgemeine Giftlehre und die Gifte des Pflanzenreichs.

Preis 2 Thlr. 12 Sgr.

Zweiter Theil: Die Thiergifte und die Mineralgifte. Preis 1 Thlr. 18 Sgr.

**Knapp, Prof. Dr. F., Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbststudium bearbeitet. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Erster und zweiter Band. Zweiter Abdruck.**

Preis 8 Thlr.

Dritter und vierter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel. Dritter Band: Gewinnung der Metalle; erste Lieferung: Allgemeiner Theil.

Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

**Knapp, Prof. Dr. F., Die Nahrungsmittel in ihren chemischen und technischen Beziehungen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.** Preis 1 Thlr.

**Kolbe, Dr. Hermann, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. In zwei Bänden. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Zugleich als dritter und vierter Band zu Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Erschienen ist: Bd. I. (complet in 11 Lfrgn.), Bd. II. Lfrg. 1—9.**

Preis jeder Lieferung 15 Sgr.

**Kopp, Dr. H., Geschichte der Chemie. In vier Bänden. gr. 8. Preis: 1. Bd. 2 Thlr. 15 Sgr., 2. Bd. 2 Thlr. 15 Sgr., 3. Bd. 2 Thlr., 4. Bd. 2 Thlr. 15 Sgr.**

**Kopp, Bemerkungen zur Volumtheorie. Mit specieller Beziehung auf Herrn Prof. Schröder's Schrift: Die Molecularvolumen der chemischen Verbindungen. gr. 8. geh.** Preis 25 Sgr.

**Liebig, Justus von, Anleitung zur Analyse organischer Körper. Mit 82 in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh.**

Preis 20 Sgr.; in engl. Leinen gebunden 25 Sgr.

**Liebig, Justus von, Vollständiger Unterricht über das Verfahren Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac. Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. geh.** Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

**Liebig, Justus von, Die Thier-Chemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Abtheilung.**

Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

**Liebig, Justus von, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftbewegung im thierischen Organismus. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.** Preis 20 Sgr.

**Liebig, Justus von, Die Grundsätze der Agriculturchemie mit Rücksicht auf die in England angestellten Untersuchungen. Zweite, durch einen Nachtrag vermehrte Auflage. gr. 8. Sat. Velinpap. geh.** Preis 25 Sgr.





